COO
DET

# ENCICLOPEDIA
# DE
# CHIMIE

Elaborată sub coordonarea

Acad. dr. ing. ELENA CEAUȘESCU

vol. 4

Coo–Det

Editura Științifică și Enciclopedică
București, 1987

## COLECTIVUL DE REDACȚIE

Acad. prof. Ecaterina Ciorănescu-Nenițescu ; acad. prof. Cr. Simionescu ; chim. Maria Ionescu ; dr. Viorica Dobrescu ; ing. G. Musca : prof. M. Dimonie ; prof. A. T. Balaban, membru corespondent al Academiei R. S. România ; prof. Gh. Marcu ; prof. I. Haiduc ; prof. Maria Brezeanu ; prof. V. Sahini, membru corespondent al Academiei R. S. România ; prof. L. Oniciu ; prof. C. Luca ; prof. I. Zârnă ; dr. T. Volintiru ; conf. F. Badea ; dr. I. Gălățeanu ; prof. D. Săndulescu ; dr. C. Stoicescu ; dr. Gr. Pop ; dr. A. Sauciuc ; conf. Fr. Barca ; prof. M. Enciu ; prof. Gh. Hubca ; prof. L. Floru ; prof. I. V. Nicolescu ; prof. E. Segall ; dr. Gh. Ivan ; prof. Gh. C. Suciu ; prof. V. Fărcășan ; ing. Cr. Teodorescu ; conf. M. Gheorghiu ; dr. I. Diaconescu ; dr. R. Bordeianu ; ing. G. A. Rădulescu ; dr. M. Elian ; ing. V. Iacob ; dr. V. Ciort ; ing. A. Dumbravă ; ing. P. Dumitrașcu ; chim. Tatiana Crăciun ; asist. Rodica Murgulescu ; dr. D. Marchidan ; ing. M. Cruceru ; ing. G.D. Cismaru ; ing. C. Cârloganu ; conf. C. Strătulă ; dr. Gh. Ivănuș ; dr. C. Craiu ; dr. T. Bota ; dr. D. Brețcanu ; dr. Doina Constantinescu ; dr. Cornelia Uncuța ; dr. E. Georgescu ; ing. I. Ghivirigă ; ing. M. Barbul ; dr. Michaela Stănescu ; dr. P. Filip ; dr. Rodica Vlad ; ing. I. Dorobanțu ; dr. L. Negulescu ; chim. E. Chiru ; ing. Carmen Zgăvârdici

**Tehnoredactor :**
**Marilena Damaschinopol**

# C

**COORDINARE (COORDINAȚIE),** noțiune ce desemnează natura înconjurării și numărul de particule (atomi, molecule, ioni) ce înconjoară o altă particulă în rețelele cristaline și în compușii coordinativi. În sens larg, **c.** se referă la rețele cristaline în care fiecare particulă este caracterizată printr-o sferă de **c.**, formată din cele mai apropiate particule vecine; numărul acestora reprezintă *numărul de* **c.** În rețelele cristaline ale compușilor ionici, fiecare ion este înconjurat de un număr de ioni de sarcină opusă. În general, compușii de tipul $MX$, unde M este un metal, formează rețele cristaline de tipurile: NaCl,CsCl, ZnS în care numerele de **c.** pentru M sînt,respectiv, 6, 8 și 4; compușii de tipul $MX_2$ sînt caracterizați prin rețele cristaline de tipurile $CaF_2$ (fluorină) și $TiO_2$ (rutil); analog, compușii $M_2X$ cristalizează în rețele de tipul antifluorinei, respectiv antirutilului. În rețeaua $CaF_2$, cationii au numărul de **c.** 8, iar în rutil 6. Substanțele de aceeași stoechiometrie pot cristaliza, deci, în sisteme diferite. Principalul factor care determină, pentru o anumită stoechiometrie, alegerea unui tip structural este acela că, de regulă, exceptînd fazele metastabile, un compus acceptă acel aranjament pentru care stabilitatea rețelei cristaline este maximă sau, în termeni energetici, pentru care energia sistemului este minimă. Energia totală a unei rețele cristaline cuprinde un termen atribuit atracției dintre ionii de semn opus, care crește, în valoare absolută, cu creșterea numărului de **c.**, și un termen atribuit repulsiei între ionii de același semn, care crește rapid cu creșterea numărului de **c.** Aranjamentul optim într-o rețea cristalină ionică este acela care permite un număr maxim de ioni în jurul unui ion de semn opus, cu condiția ca ionii de același semn să nu fie în contact unul cu celălalt. Din aceste considerente, de ordin general, derivă regulile lui Pauling privind factorii care determină tipul de rețea cristalină pentru o anumită stoechiometrie:
*Regula 1*: În jurul unui cation se realizează poliedre de **c.** formate din anioni; distanța cation—anion este determinată de suma razelor ionice, iar numărul de **c.** de raportul razelor ionilor de semn contrar. Pentru compușii de tipul $MX$, raportul razelor anionului și cationului, $r^-/r^+$, variază între următoarele limite pentru cele trei tipuri de rețele:

$1 < r^-/r^+ < 1,37$ : structură CsCl;

$1,37 < r^-/r^+ < 2,44$ : structură NaCl;

$2,44 < r^-/r^+ < 4,44$ : structură ZnS.

Structura fluorinei, pentru compușii $MX_2$, este favorizată de valori ale raportului $r^-/r^+ < 1,37$, iar cea a rutilului pentru $r^-/r^+ > 1,37$.
*Regula 2*: Într-o rețea cristalină stabilă, valența anionului cu semn schimbat este aproximativ egală cu suma tăriilor legăturilor electrostatice ale cationilor care se găsesc în centrele tuturor poliedrelor al căror vîrf comun îl formează anionul respectiv; tăria legăturilor electrostatice se definește ca fiind $z/n$, unde $z$ reprezintă sarcina cationului, iar $n$ numărul de **c.** al acestuia. Această regulă implică neutralizarea locală a sarcinilor într-un cristal ionic.

*Regula 3*: Poliedrele de **c.** ale cationilor se pot uni între ele prin vîrfuri, laturi sau fețe, iar tendința de unire scade în acest sens, datorită micșorării distanței dintre cationi în ordinea menționată.
*Regula 4*: Într-o rețea conținînd diferite tipuri de cationi, cei cu sarcini mari și numere de **c.** mici nu au tendința de a pune în comun elemente ale poliedrelor de **c.**
Proprietățile substanțelor în fază solidă pot fi corelate direct cu structura rețelei cristaline. De exemplu, duritatea cristalelor crește cu gradul de împachetare, scăzînd de la o rețea tip NaCl la o rețea de tip ZnS, celelalte condiții (sarcina ionilor și distanța dintre ei) fiind aproximativ aceleași. Cînd numărul de **c.** coincide cu starea de oxidare a atomului central, se disting în rețele molecule care reprezintă unitatea structurală a rețelei (rețele moleculare). În cazul substanțelor ionice, rețeaua în ansamblu este neutră, pe cînd, dacă numărul de **c.** coincide cu starea de oxidare a atomului central, ca în cazul $SiF_4$, nodurile rețelei sînt ocupate cu molecule neutre între care se exercită forțe slabe de tip Van der Waals; în consecință, $SiF_4$ este un compus volatil, spre deosebire de NaF, $MgF_2$, pentru care raportul sarcină/număr de **c.** are valorile 1:6, respectiv 2:6. Elementele nemetalice adoptă în rețele cristaline numere de **c.** definite prin relația (8-*N*), unde *N* este numărul grupei. De exemplu, pentru carbon (diamant), siliciu și germaniu, numărul de **c.** este 4, iar pentru seleniu și telur, fiecare atom are 2 atomi vecini mai apropiați. Pentru metale sînt caracteristice numere de **c.** mari, de regulă 12 (în rețeaua cubică cu fețe centrate și în rețeaua hexagonală compactă); rețeaua cubică centrată intern, de asemenea caracteristică metalelor, este mai afînată (pentru fiecare atom metalic 8 vecini echidistanți și alți 6 cu 15% mai depărtați decît primii). Noțiunea de **c.** este strîns legată și de compușii coordinativi (v. *Complecși*), care adoptă **c.** de diferite simetrii, numerele de **c.** variind de la 2 la 9; cele mai uzuale (fig. 1) sînt însă tetracoordinarea (tetraedrică sau plan-pătrată), hexacoordinarea (octaedrică) și pentacoordinarea (piramidă pătrată și bipiramidă trigonală). Numerele de **c.** mari (7, 8, 9) sînt caracteristice pentru combinațiile complexe ale metalelor 4*d* și 5*d*, precum și pentru cele ale lantanoidelor și actinoidelor. Ele sînt atribuite, în parte, volumului mai mare al acestor ioni, precum și disponibilității orbitalilor 4*d*, 5*d*, 4*f*, 5*f*. Pentru heptacoordinare sînt cunoscute trei aranjamente geometrice; cel mai regulat aranjament este bipiramida pentagonală,

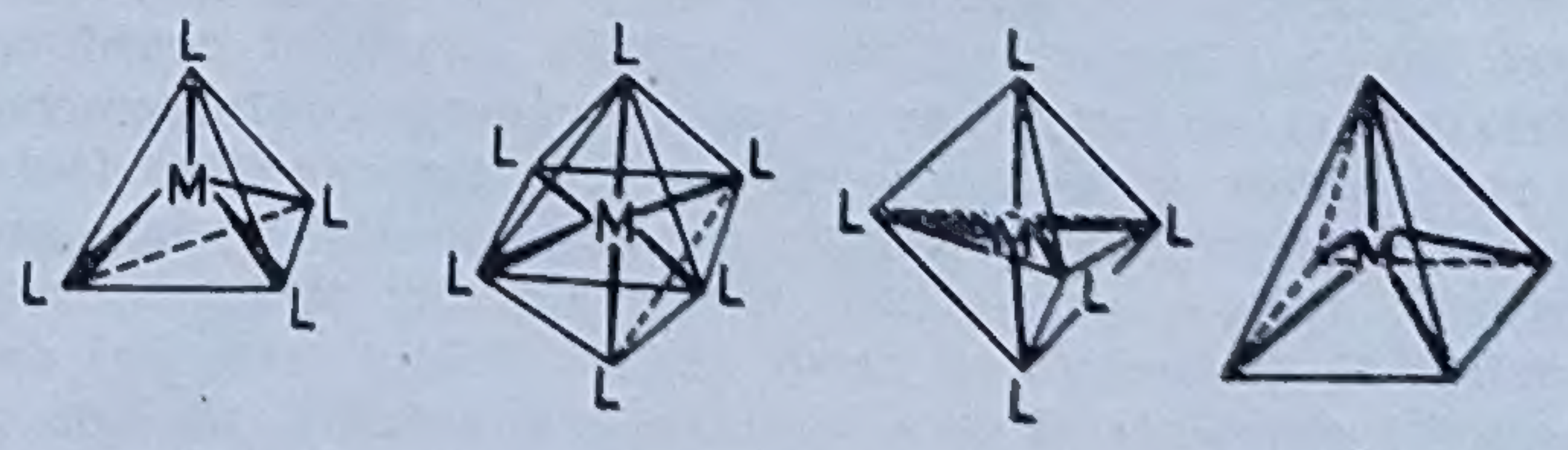


Fig. 1.

întîlnit în ionii complecşi $[UO_2F_5]^{3-}$ (fig. 2) $[UF^7]^{3-}$, $[ZrF^7]^{3-}$ - $[HfF^7]^{3-}$. Cel de-al doilea aranjament rezultă prin adiţionarea celui de-al şaptelea ligand în centrul unei feţe a octaedrului celorlalţi liganzi. Asemenea structuri spaţiale se întîlnesc în oxizii lantanoidelor, $Ln_2O_3$, şi în $[NbOF_6]^{3-}$.

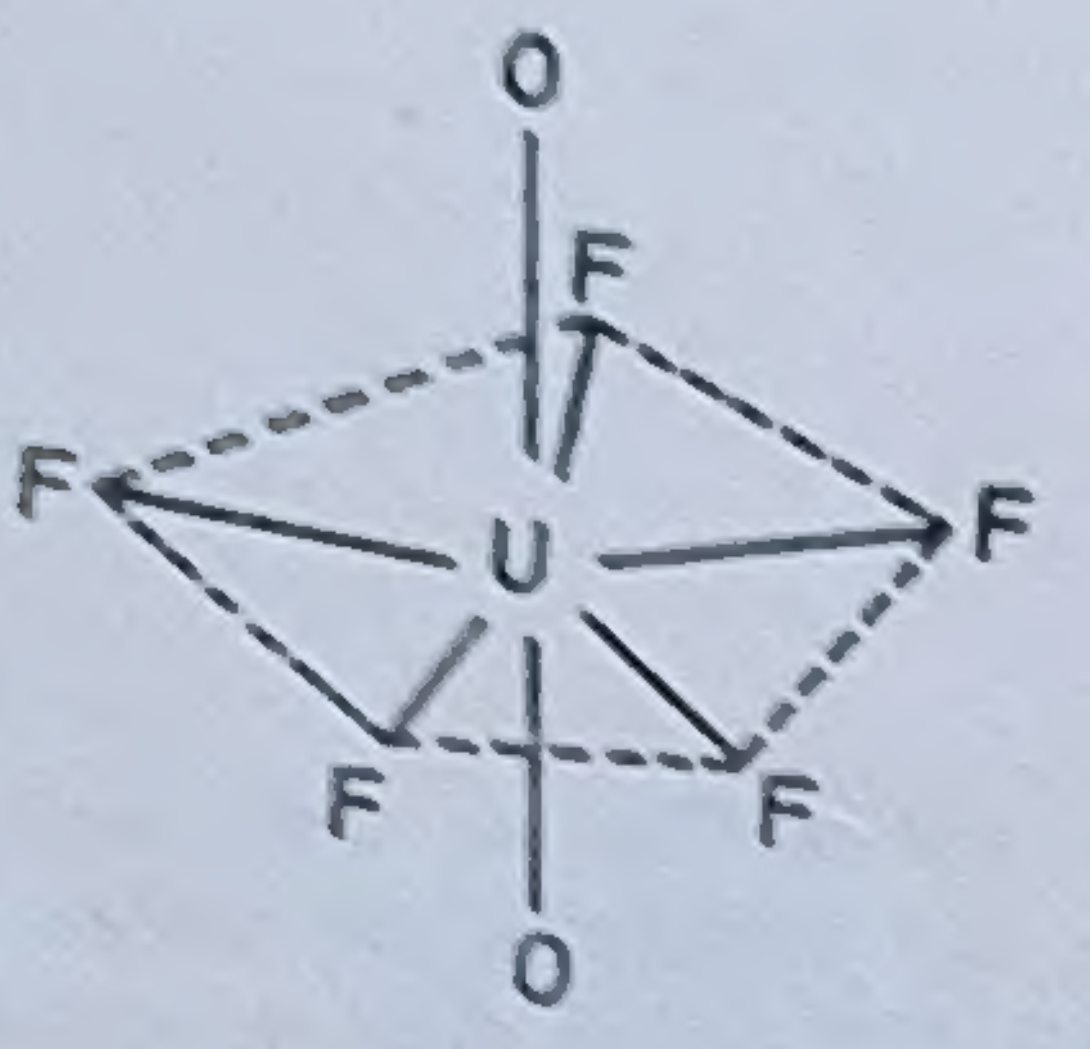


Fig. 2.

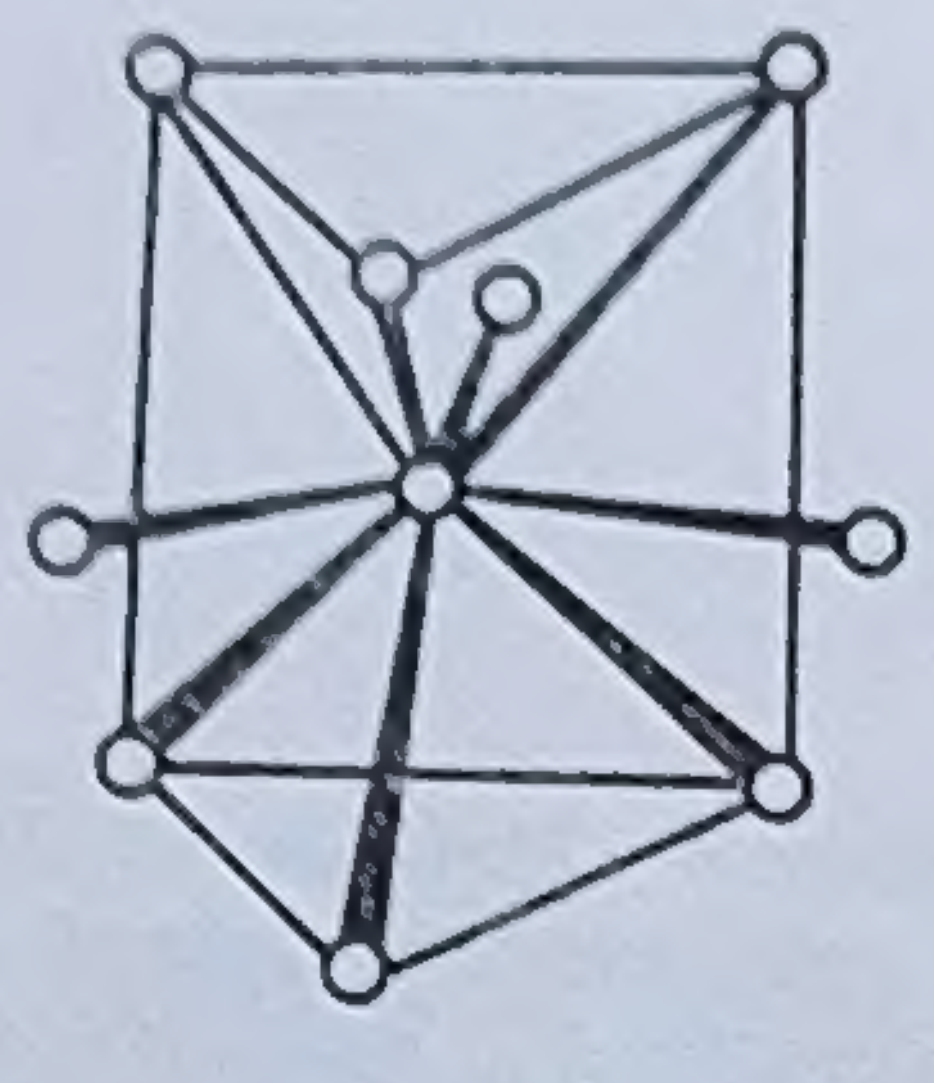


Fig. 3.

Cel de-al treilea aranjament spaţial rezultă prin inserţia celui de-al şaptelea ligand deasupra uneia din feţele prismei trigonale ($[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_7]^{2-}$). În cazul octacoordinării, aranjamentul cel mai simetric al liganzilor este cubul, întocmai ca în reţeaua clorurii de cesiu. Această simetrie este, însă, întotdeauna distorsionată, pentru reducerea repulsiilor dintre liganzi. Pentru numărul de c. 9, cel mai răspîndit mod de aranjare a liganzilor (ilustrat în fig. 3) rezultă dintr-o prismă trigonală prin adiţionarea a trei liganzi pe axele perpendiculare ridicate în centrele celor trei feţe ale prismei. La dizolvarea sărurilor în apă, ionii se stabilizează prin procesul de hidratare, adică prin c. unui număr de molecule de apă: fiecare ion negativ atrage polul pozitiv al dipolului apei, iar ionii pozitivi, care sînt, în mod obişnuit, mai voluminoşi, pot coordina un număr mai mare de molecule de apă. Numărul de molecule de apă coordinate este determinat de volumul cationului: un cation puţin voluminos, ca ionul de $Be^{2+}$, de exemplu, formează un tetrahidrat $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ în timp ce cationii mai voluminoşi formează hexahidraţi: $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. Legăturile stabilite între cationi şi moleculele de apă sînt atît de puternice încît ionii metalici reţin moleculele de apă şi la separarea sărurilor din soluţie (apă de cristalizare). Acest proces este mai pronunţat pentru ionii di- şi tripozitivi. De exemplu, ionul complex tetraedric $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ se întîlneşte în soluţii apoase ca şi într-o serie de săruri în stare solidă: $BeCO_3 \cdot 4H_2O$, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, iar, pentru cationii mai voluminoşi, ionul complex $[M(OH_2)_6]^{2+}$ se regăseşte în multe săruri cristalizate: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(ClO_4) \cdot$ $\cdot 6H_2O$, $MgSiF_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3) \cdot 6H_2O$ etc. Realizarea unei anumite c. de către ionii metalici este determinată de o serie de factori, dintre care cei mai importanţi sînt: natura liganzilor coordinaţi, tăria legăturilor metal-ligand, valoarea energiei de împerechere a electronilor *d* pentru ionul metalic, precum şi de factori sterici. Particulele coordinate (ioni sau molecule) la atomii metalici (într-o combinaţie complexă, dar şi într-o reţea cristalină) generează un cîmp electric (cîmp cristalin) de o anumită densitate şi cu o simetrie mai scăzută faţă de cea a ionului metalic liber. În teoria cîmpului cristalin, ca urmare a interacţiunii cu sfera de c., nivelele electronice ale ionului liber se scindează, ceea ce explică absorbţia în domeniul vizibil al spectrului şi, deci, culoarea caracteristică a combinaţiilor complexe. În limitele teoriei cîmpului cristalin şi prin intermediul noţiunii de c. se pot explica culoarea şi proprietăţile magnetice ale sărurilor metalelor tranziţionale în stare solidă sau în soluţie. Tipul de c. pentru un anumit ion metalic într-un compus coordinativ determină particularităţile spectrelor electronice şi ale proprietăţilor magnetice. De exemplu, ionul de Ni(II) este paramagnetic în combinaţiile complexe tetraedrice şi octaedrice, dar este diamagnetic într-o c. plan-pătrată; spectrul electronic al combinaţiilor complexe tetraedrice ale Ni(II) are o alură diferită de cel al combinaţiilor hexa- sau pentacoordinate. Anumiţi liganzi pot genera, uneori, c. neobişnuite; astfel, se cunosc numeroase combinaţii complexe cu o c. trigonal-prismatică: $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[Mo(S_2C_2H_2)_3]$, $[V(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[Cr(S_2C_2Ph_2)_3]$ cu liganzi bidentaţi avînd atomi donori sulf. În sens pur formal, se poate vorbi de c. şi în cazul moleculelor obişnuite, de exemplu, $CX_4$, $SiX_4$, în care atomilor de carbon şi siliciu li se atribuie numărul de c. 4. Se utilizează, de asemenea formal, noţiunea de c. pentru atomii centrali din moleculele oxoacizilor şi din oxoanionii corespunzători. Pentru elementele din perioada a 2-a numărul de c. maxim este 3 ($BO_3^{3-}$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^-$); pentru elementele din perioadele a 3-a şi a 4-a numărul de c. maxim este 4 ($SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SiO_4^{2-}$), iar pentru cele din perioada a 5-a, 6 ($IO_6^{5-}$).

**COORDONATE**, mulţime de elemente care determină unic poziţia unui punct într-un sistem de referinţă. Mulţimea poate fi alcătuită din numere, distanţe, unghiuri sau valori ale unor parametri fizici cum ar fi, temperatura, presiunea timpul, conversia, concentraţia, entropia etc. Axele de c. sînt drepte pe care se stabileşte o origine, un sens şi o unitate de măsură a c. Axele de c. alcătuiesc un sistem de c. În chimie şi inginerie chimică cele mai întîlnite sisteme de c. sînt:

*sistemul cartezian rectangular*, alcătuit din axe reciproc perpendiculare într-un punct comun (originea axelor). C. unui punct se determină prin proiecţiile sale pe axe. Ele sînt distanţele de la originea axelor la aceste proiecţii;

*sistemul cilindric*. Poziţia unui punct este definită de două distanţe şi un unghi (v. tabelul 1);

*sistemul sferic*. C. punctului sînt o distanţă şi două unghiuri. În fig. 1, ($x_A$, $y_A$, $z_A$) reprezintă c. carteziene ale punctului $A$ din spaţiul tridimensional ($\rho_A$, $\varphi_A$, $z_A$) — coordonatele sale cilindrice, iar ($\rho_A$, $\varphi_A$, $\theta_A$) — coordonatele sale sferice. Poziţia punctului $A$ este determinată unic de oricare din aceste mulţimi de c. Formulele de echivalenţă între c. carteziene, cilindrice şi sferice sînt redate în tabelul 1. Deşi raportarea la un sistem sau altul de c. nu influenţează decît formal aspectul matematic al problemelor, structura acestor probleme şi rezolvarea lor poate fi considerabil simplificată de alegerea corectă a sistemului de c. Se recomandă: 1) identificarea simetriilor geometrice ale fenomenelor studiate. Curgerea unui fluid într-o conductă poate fi analizată folosind c. cilindrice, profilele de temperatură şi concentraţie într-o granulă sferică de catalizator sînt descrise mai simplu în sistemul de c. sferic, transformările de stare ale substanţelor sînt cel mai adesea tratate în c. carteziene (de

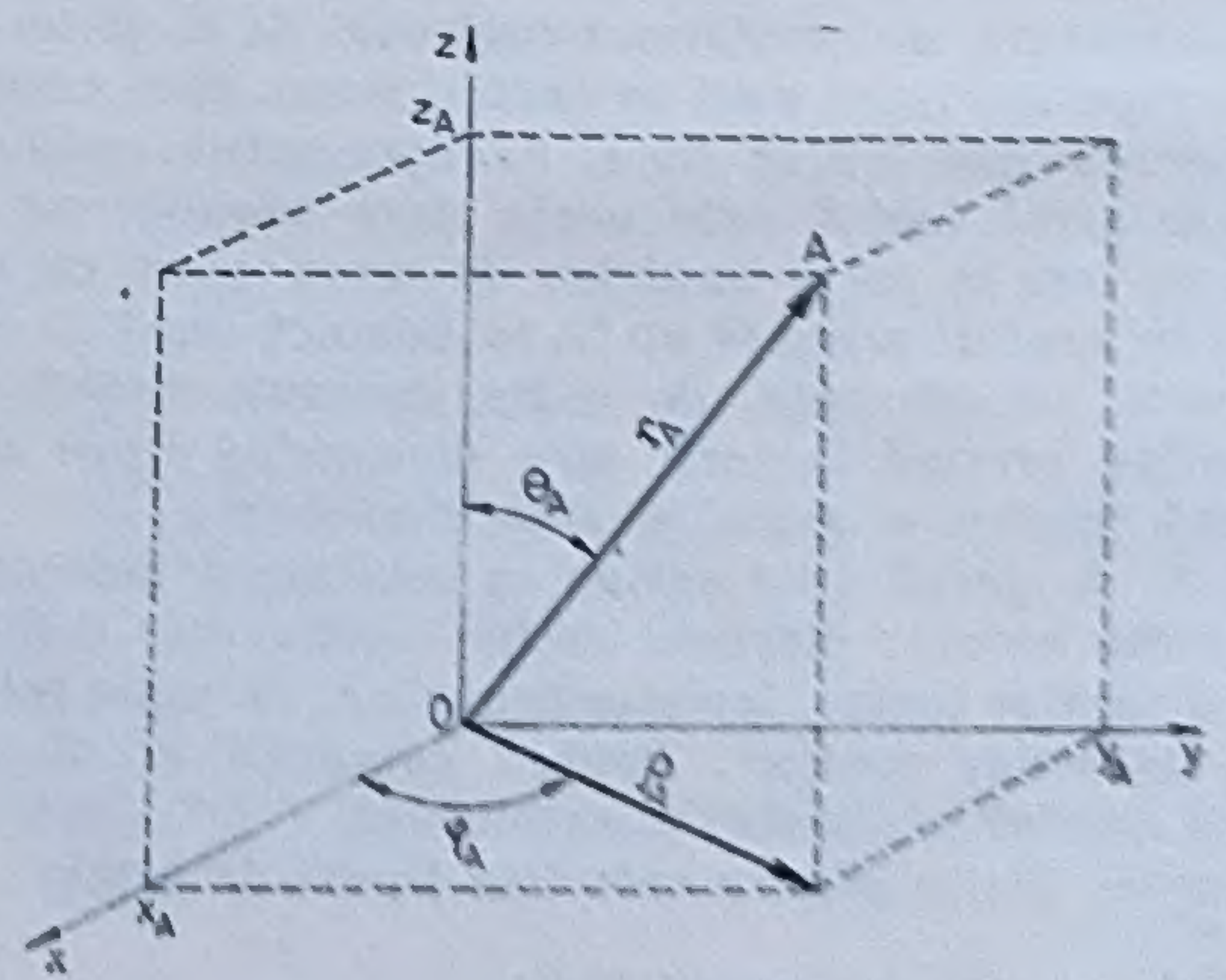


Fig. 1. Raportarea punctului $A$ din spaţiu în sistemele de coordonate cartezian, cilindric, sferic.

întîlnit în ionii complecși $[UO_2F_5]^{3-}$ (fig. 2) $[UF^7]^{3-}$, $[ZrF^7]^{3-}$ · $[HfF^7]^{3-}$. Cel de-al doilea aranjament rezultă prin adiționarea celui de-al șaptelea ligand în centrul unei fețe a octaedrului celorlalți liganzi. Asemenea structuri spațiale se întîlnesc în oxizii lantanoidelor, $Ln_2O_3$, și în $[NbOF_6]^{3-}$.

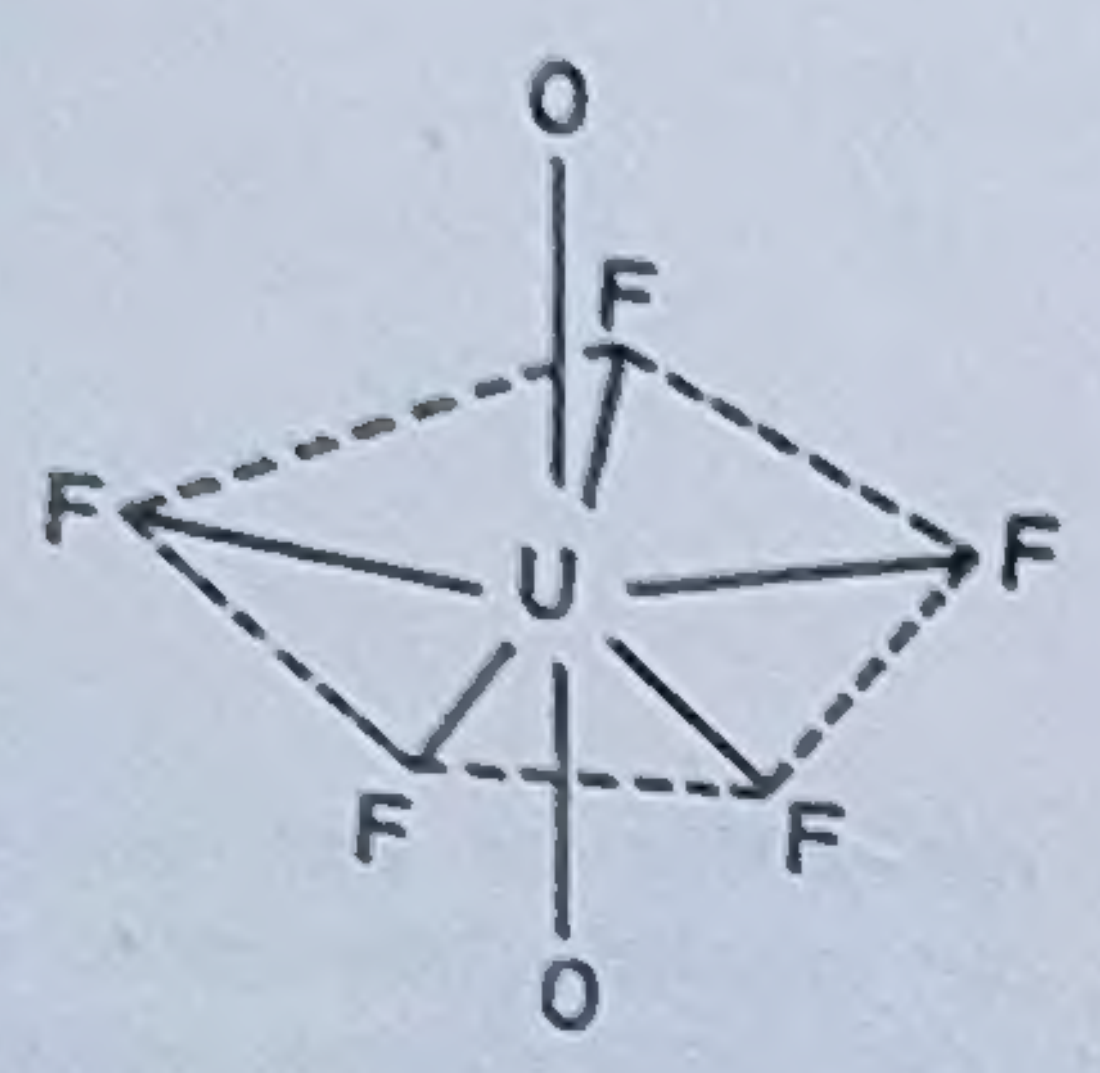


Fig. 2.

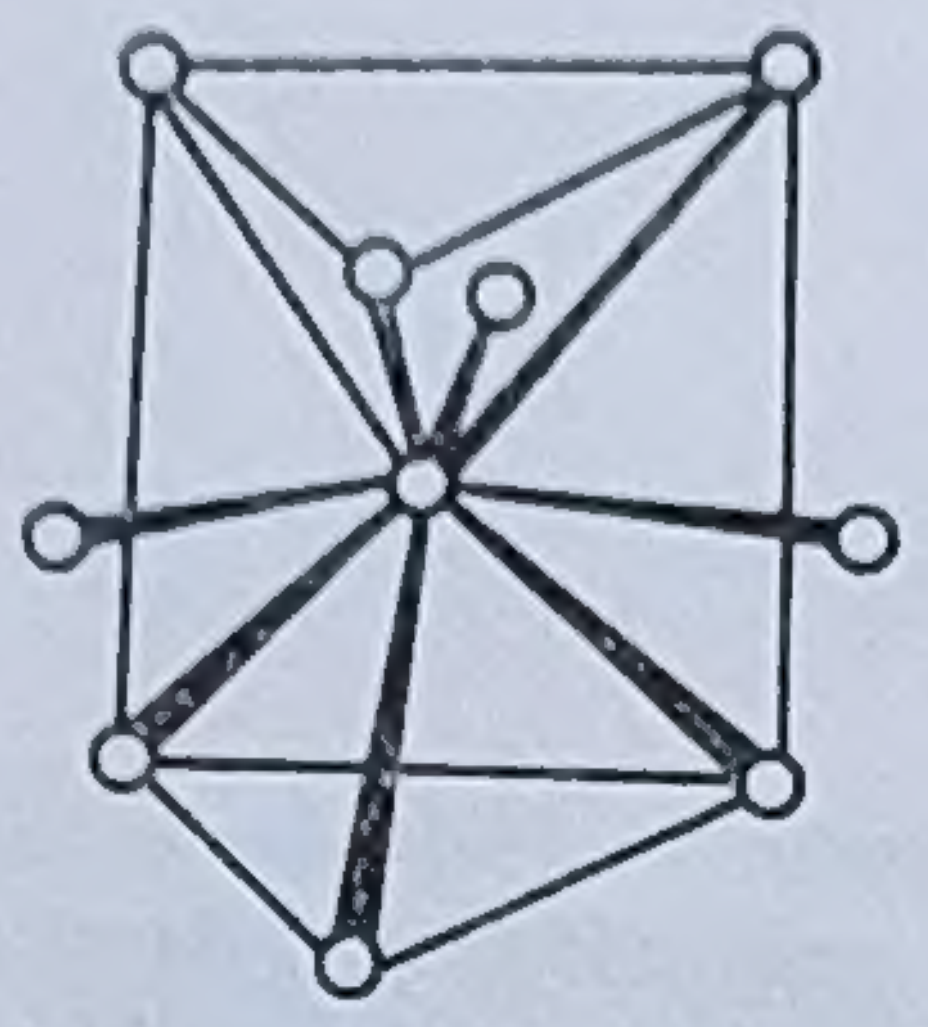


Fig. 3.

Cel de-al treilea aranjament spațial rezultă prin inserția celui de-al șaptelea ligand deasupra uneia din fețele prismei trigonale ($[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_7]^{2-}$). În cazul octacoordinării, aranjamentul cel mai simetric al liganzilor este cubul, întocmai ca în rețeaua clorurii de cesiu. Această simetrie este, însă, întotdeauna distorsionată, pentru reducerea repulsiilor dintre liganzi. Pentru numărul de **c.** 9, cel mai răspîndit mod de aranjare a liganzilor (ilustrat în fig. 3) rezultă dintr-o prismă trigonală prin adiționarea a trei liganzi pe axele perpendiculare ridicate în centrele celor trei fețe ale prismei. La dizolvarea sărurilor în apă, ionii se stabilizează prin procesul de hidratare, adică prin **c.** unui număr de molecule de apă: fiecare ion negativ atrage polul pozitiv al dipolului apei, iar ionii pozitivi, care sînt, în mod obișnuit, mai voluminoși, pot coordina un număr mai mare de molecule de apă. Numărul de molecule de apă coordinate este determinat de volumul cationului: un cation puțin voluminos, ca ionul de $Be^{2+}$, de exemplu, formează un tetrahidrat $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ în timp ce cationii mai voluminoși formează hexahidrați: $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, $[Mg(OH_2)_6]^{2+}$, $[Ni(OH_2)_6]^{2+}$, $[Co(OH_2)_6]^{2+}$. Legăturile stabilite între cationi și moleculele de apă sînt atît de puternice încît ionii metalici rețin moleculele de apă și la separarea sărurilor din soluție (apă de cristalizare). Acest proces este mai pronunțat pentru ionii di- și tripozitivi. De exemplu, ionul complex tetraedric $[Be(OH_2)_4]^{2+}$ se întîlnește în soluții apoase ca și într-o serie de săruri în stare solidă: $BeCO_3 \cdot 4H_2O$, $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, iar, pentru cationii mai voluminoși, ionul complex $[M(OH_2)_6]^{2+}$ se regăsește în multe săruri cristalizate: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(ClO_4) \cdot 6H_2O$, $MgSiF_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $NiSnCl_6 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_2) \cdot 6H_2O$ etc. Realizarea unei anumite **c.** de către ionii metalici este determinată de o serie de factori, dintre care cei mai importanți sînt: natura liganzilor coordinați, tăria legăturilor metal-ligand, valoarea energiei de împerechere a electronilor *d* pentru ionul metalic, precum și de factori sterici. Particulele coordinate (ioni sau molecule) la atomii metalici (într-o combinație complexă, dar și într-o rețea cristalină) generează un cîmp electric (cîmp cristalin) de o anumită densitate și cu o simetrie mai scăzută față de cea a ionului metalic liber. În teoria cîmpului cristalin, ca urmare a interacțiunii cu sfera de **c.**, nivelele electronice ale ionului liber se scindează, ceea ce explică absorbția în domeniul vizibil al spectrului și, deci, culoarea caracteristică a combinațiilor complexe. În limitele teoriei cîmpului cristalin și prin intermediul noțiunii de **c.** se pot explica culoarea și proprietățile magnetice ale sărurilor metalelor tranziționale în stare solidă sau în soluție. Tipul de **c.** pentru un anumit ion metalic într-un compus coordinativ determină particularitățile spectrelor electronice și ale proprietăților magnetice. De exemplu, ionul de Ni(II) este paramagnetic în combinațiile complexe tetraedrice și octaedrice, dar este diamagnetic într-o **c.** plan-pătrată; spectrul electronic al combinațiilor complexe tetraedrice ale Ni(II) are o alură diferită de cel al combinațiilor hexa- sau pentacoordinate. Anumiți liganzi pot genera, uneori, **c.** neobișnuite; astfel, se cunosc numeroase combinații complexe cu o **c.** trigonal-prismatică: $[Re(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[Mo(S_2C_2H_2)_3]$, $[V(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[Cr(S_2C_2Ph_2)_3]$ cu liganzi bidentați avînd atomi donori sulf. În sens pur formal, se poate vorbi de **c.** și în cazul moleculelor obișnuite, de exemplu, $CX_4$, $SiX_4$, în care atomilor de carbon și siliciu li se atribuie numărul de **c.** 4. Se utilizează, de asemenea formal, noțiunea de **c.** pentru atomii centrali din moleculele oxoacizilor și din oxoanionii corespunzători. Pentru elementele din perioada a 2-a numărul de **c.** maxim este 3 ($BO_3^{3-}$, $CO_3^{2-}$, $NO_3^-$); pentru elementele din perioadele a 3-a și a 4-a numărul de **c.** maxim este 4 ($SO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$, $SiO_4^{2-}$), iar pentru cele din perioada a 5-a, 6 ($IO_6^{5-}$).

**COORDONATE,** mulțime de elemente care determină unic poziția unui punct într-un sistem de referință. Mulțimea poate fi alcătuită din numere, distanțe, unghiuri sau valori ale unor parametri fizici cum ar fi, temperatura, presiunea timpul, conversia, concentrația, entropia etc. Axele de **c.** sînt drepte pe care se stabilește o origine, un sens și o unitate de măsură a **c.** Axele de **c.** alcătuiesc un sistem de **c.** În chimie și inginerie chimică cele mai întîlnite sisteme de **c.** sînt:

*sistemul cartezian rectangular*, alcătuit din axe reciproc perpendiculare într-un punct comun (originea axelor). **C.** unui punct se determină prin proiecțiile sale pe axe. Ele sînt distanțele de la originea axelor la aceste proiecții;

*sistemul cilindric*. Poziția unui punct este definită de două distanțe și un unghi (v. tabelul 1);

*sistemul sferic*. **C.** punctului sînt o distanță și două unghiuri.

În fig. 1, ($x_A$, $y_A$, $z_A$) reprezintă **c.** carteziene ale punctului *A* din spațiul tridimensional ($\rho_A$, $\varphi_A$, $z_A$) — coordonatele sale cilindrice, iar ($\rho_A$, $\varphi_A$, $\theta_A$) — coordonatele sale sferice. Poziția punctului *A* este determinată unic de oricare din aceste mulțimi de **c.** Formulele de echivalență între **c.** carteziene, cilindrice și sferice sînt redate în tabelul 1. Deși raportarea la un sistem sau altul de **c.** nu influențează decît formal aspectul matematic al problemelor, structura acestor probleme și rezolvarea lor poate fi considerabil simplificată de alegerea corectă a sistemului de **c.** Se recomandă: 1) identificarea simetriilor geometrice ale fenomenelor studiate. Curgerea unui fluid într-o conductă poate fi analizată folosind **c.** cilindrice, profilele de temperatură și concentrație într-o granulă sferică de catalizator sînt descrise mai simplu în sistemul de **c.** sferic, transformările de stare ale substanțelor sînt cel mai adesea tratate în **c.** carteziene (de

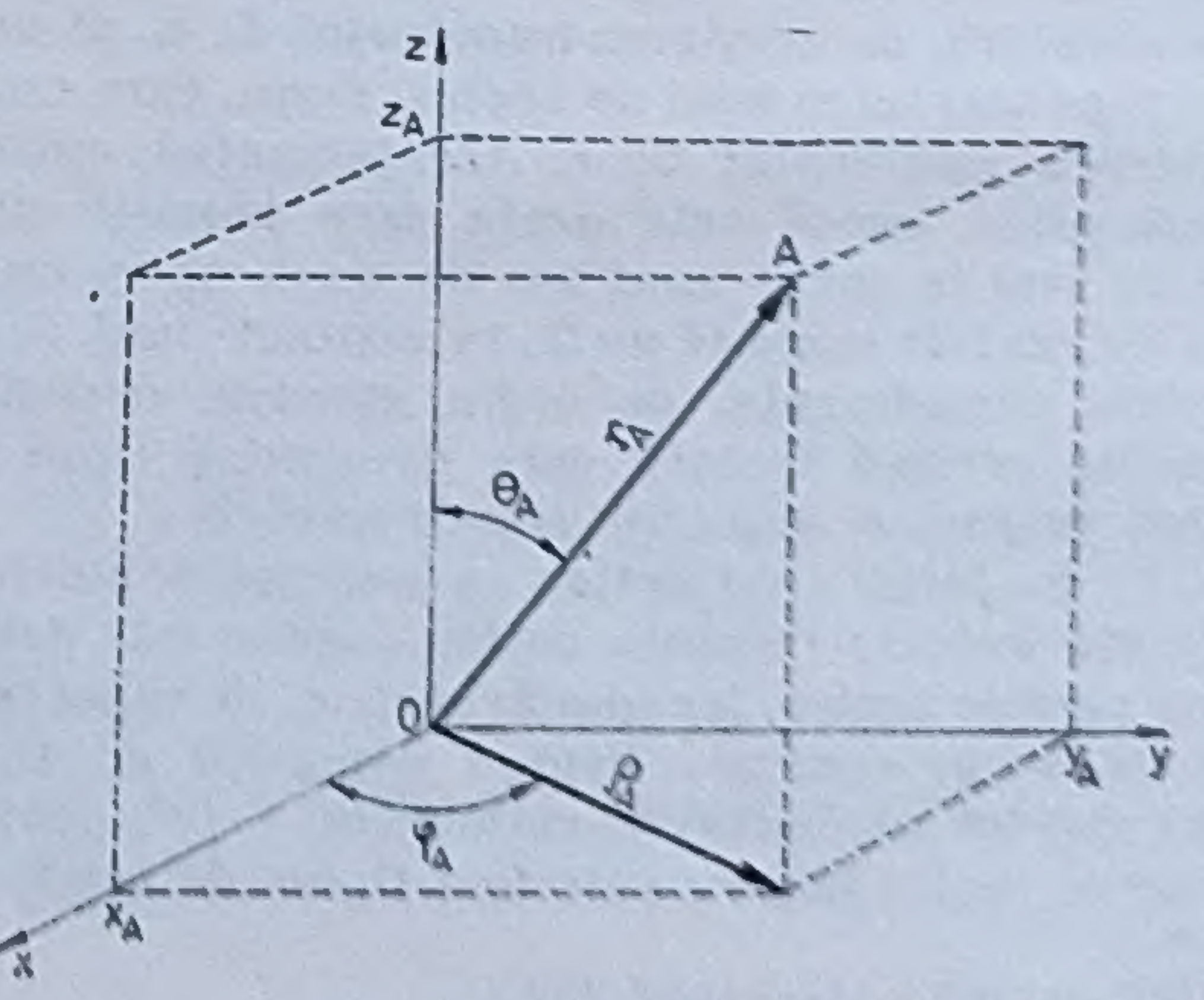


Fig. 1. Raportarea punctului *A* din spațiu în sistemele de coordonate cartezian, cilindric, sferic.

*Tabelul 1*

**Trecerea dintr-un sistem de coordonate în altul (Notațiile sînt cele din fig. 1)**

| | Sistem cartezian $x_A, y_A, z_A$ | Sistem cilindric (polar) $\rho_A, \varphi_A, z_A$ | Sistem sferic $r_A, \varphi_A, \theta_A$ |
|---|---|---|---|
| Sistem cartezian $x_A, y_A, z_A$ | — | $x_A = \rho_A \cos\varphi_A$<br>$y_A = \rho_A \sin\varphi_A$<br>$z_A = z_A$ | $x_A = r_A \sin\theta_A \cos\rho_A$<br>$y_A = r_A \sin\theta_A \sin\varphi_A$<br>$z_A = r_A \cos\theta_A$ |
| Sistem cilindric (polar) $\rho_A, \varphi_A, z_A$ | $\rho_A = \sqrt{x_A^2 + y_A^2}$<br>$\rho_A = \mathrm{arctg}(y_A/x_A)$<br>$\varphi_A = z_A$ | — | $\rho_A = r_A \sin\theta_A$<br>$\varphi_A = \varphi_A$<br>$z_A = r_A \cos\theta_A$ |
| Sistem sferic $r_A, \varphi_A, \theta_A$ | $r_A = \sqrt{x_A^2 + y_A^2 + z_A^2}$<br>$\theta_A = \mathrm{arctg}\,(\sqrt{x_A^2 + y_A^2})/z_A$<br>$\varphi_A = \mathrm{arctg}\,(y_A/x_A)$ | $r_A = \rho_A/\sin\theta_A$<br>$\theta_A = \mathrm{arctg}(\rho_A/z_A)$<br>$\varphi_A = \varphi_A$ | — |

exemplu, presiune-temperatură sau temperatură-concentrație);

2) adimensionalizarea problemei. În felul acesta toate **c.** iau valori în același domeniu (v. *Adimensionalizare*). 3) identificarea valorilor minime și maxime ale **c.** (temperaturile absolute nu pot fi negative, conversia ia valori în intervalul (0,1) etc.). Procedura își dovedește utilitatea atît în rezolvarea modelelor matematice, cît și în reprezentarea grafică a rezultatelor. Considerente practice au impus în chimie și ingineria chimică și alte sisteme de **c.** Echilibrul în sisteme tricomponente este studiat în sistemul din fig. 2 (triunghiul lui Gibbs). Laturile triunghiului sînt axe de **c.** pe care se măsoară compoziția (de exemplu, în procente gravimetrice). Un punct în planul triunghiului corespunde unui amestec ternar de o anumită compoziție. **C.** sale sînt proporția de A, B, C în amestecul ternar. Pentru sisteme cu patru componenți au fost imaginate scheme asemănătoare, spațiale. Dată fiind răspîndirea pe care o au modelele matematice diferențiale în studiul fenomenelor **c.** chimice, în tabelul 1 au fost trecute exprimările unor operatori diferențiali în sistemele de **c.** cartezian, cilindric și sferic.

**C. de reacție.** Fie reacția chimică:

$$AB + C \rightarrow A + BC \qquad (1)$$

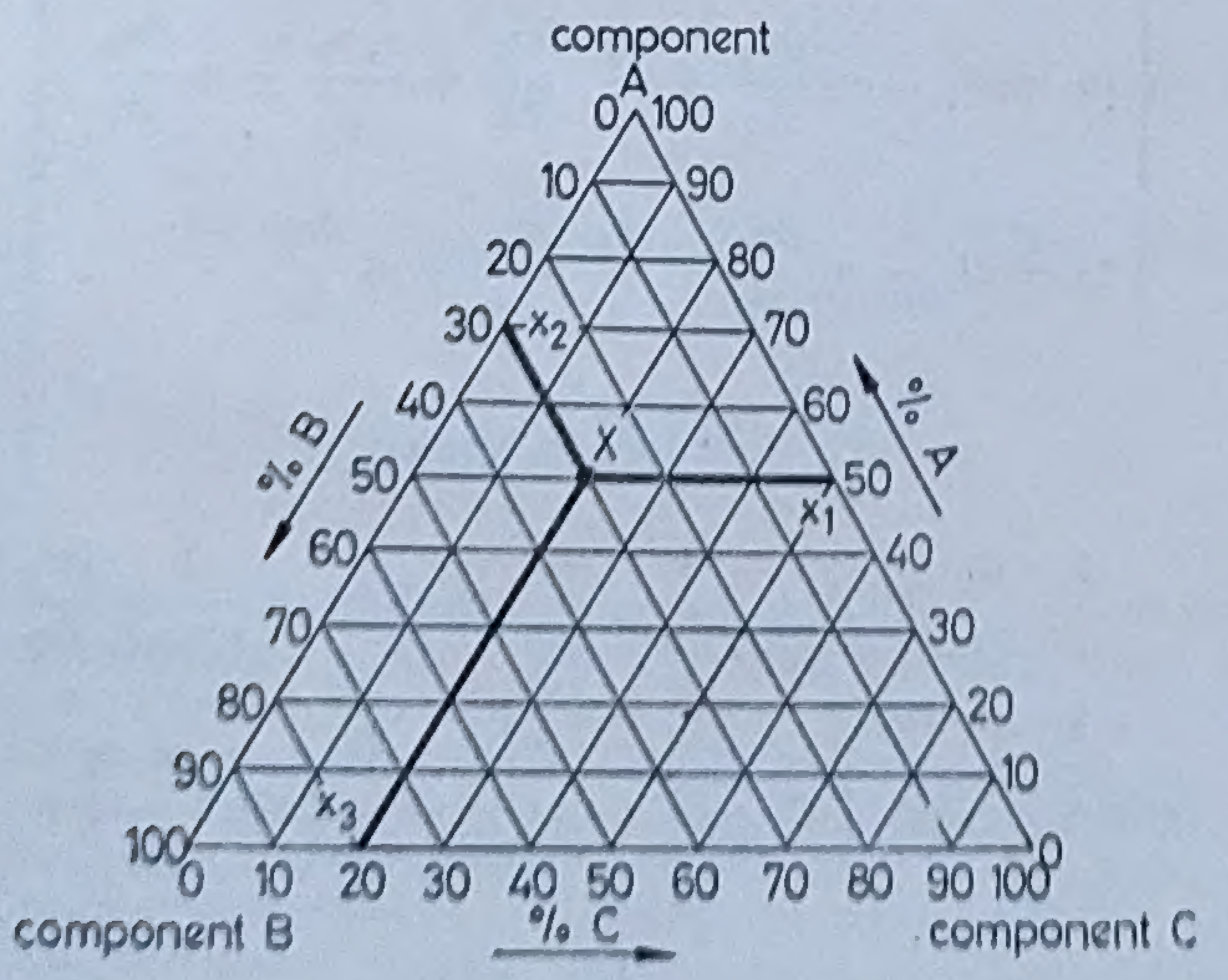


Fig. 2.

La apropierea atomului C de molecula AB, presupunînd că apropierea se face dinspre B, A va fi îndepărtat treptat, concomitent cu creșterea energiei potențiale a sistemului A—B—C. Se ajunge la un moment dat în situația în care toți atomii sînt slab legați într-o structură care poartă numele de complex activat. Energia potențială este mai mare pentru acest sistem decît pentru situațiile limită figurate de cei doi membri ai reacției (1), dar mai mică decît în cazul A + B + C sau în cazul apropierii celor trei atomi la distanțe mai mici decît cele din complexul activat (fig. 3, *a*). Linia punctată este „mersul reacției" între starea inițială și finală. Pe această rută, energia potențială a sistemului trece printr-un maxim. Proiecția acestei linii pe planul axelor pe care sînt măsurate distanțele interatomice este chiar **c.** *de reacție* (—·—·—). În fig. 3, *b*, se reprezintă energia potențială a sistemului în funcție de **c.** de reacție.

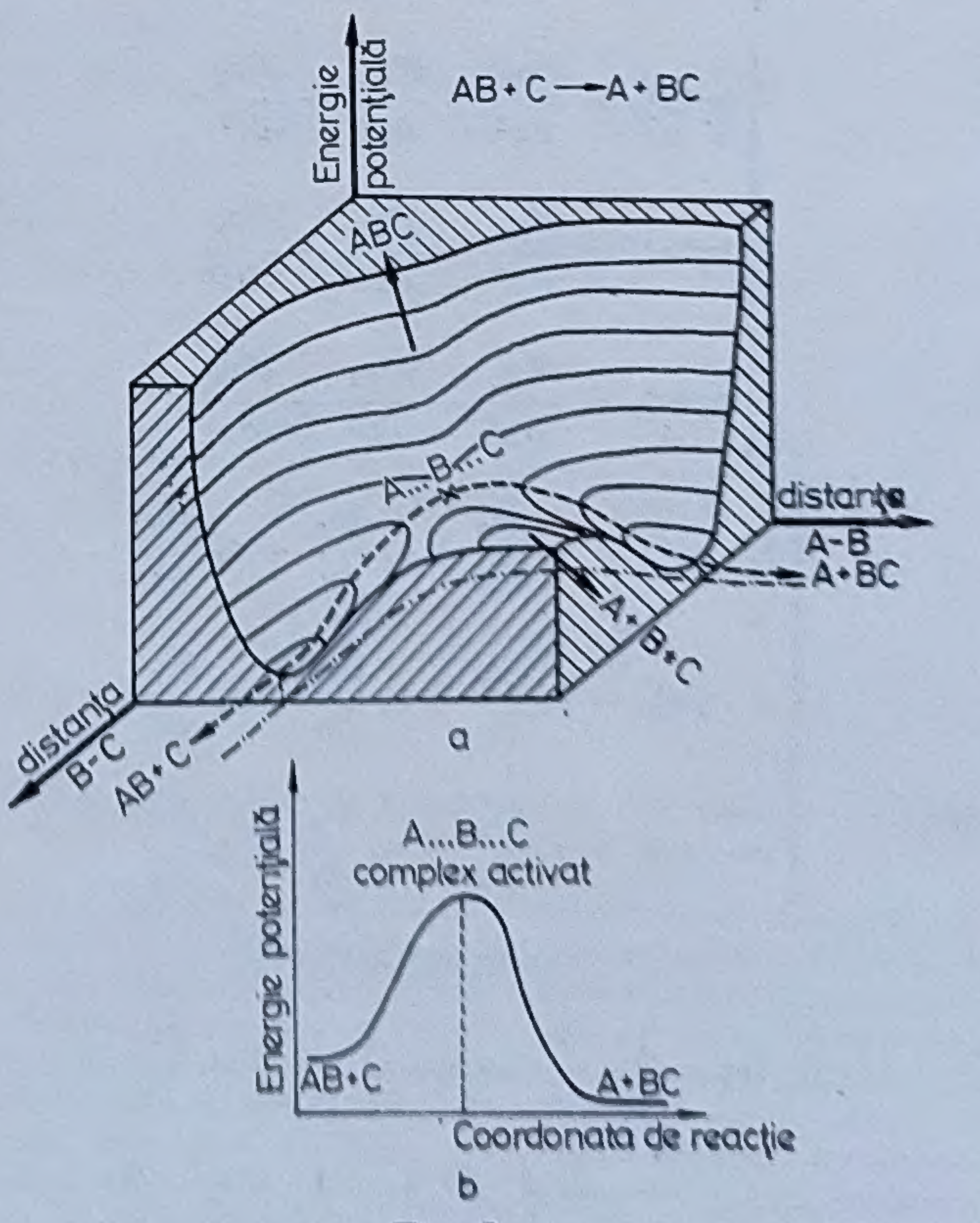


Fig. 3.

*Tabelul 2*

**Expresiile operatorilor diferențiali în diferite sisteme de coordonate**

---

### A. Coordonate carteziene rectangulare

$$(\nabla\cdot v)=\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}\,;\quad (\nabla^2 s)=\frac{\partial^2 s}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 s}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 s}{\partial z^2}\,;$$

$$(\tau:\nabla v)=\tau_{xx}\frac{\partial v_x}{\partial x}+\tau_{yy}\frac{\partial v_y}{\partial y}+\tau_{zz}\frac{\partial v_z}{\partial z}+\tau_{xy}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y}+\frac{\partial v_y}{\partial x}\right)+$$

$$+\tau_{yz}\left(\frac{\partial v_y}{\partial z}+\frac{\partial v_z}{\partial y}\right)+\tau_{zx}\left(\frac{\partial v_z}{\partial x}+\frac{\partial v_x}{\partial z}\right);$$

$$\begin{cases}(\nabla s)_x=\dfrac{\partial s}{\partial x}\\[2ex](\nabla s)_y=\dfrac{\partial s}{\partial y}\\[2ex](\nabla s)_z=\dfrac{\partial s}{\partial z}\end{cases}\qquad\begin{cases}[\nabla\times v]_x=\dfrac{\partial v_z}{\partial y}-\dfrac{\partial v_y}{\partial z}\\[2ex][\nabla\times v]_y=\dfrac{\partial v_x}{\partial z}-\dfrac{\partial v_z}{\partial x}\\[2ex][\nabla\times v]_z=\dfrac{\partial v_y}{\partial x}-\dfrac{\partial v_x}{\partial y}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[\nabla\cdot\tau]_x=\dfrac{\partial\tau_{xx}}{\partial x}+\dfrac{\partial\tau_{xy}}{\partial y}+\dfrac{\partial\tau_{xz}}{\partial z}\\[2ex][\nabla\cdot\tau]_y=\dfrac{\partial\tau_{xy}}{\partial x}+\dfrac{\partial\tau_{yy}}{\partial y}+\dfrac{\partial\tau_{yz}}{\partial z}\\[2ex][\nabla\cdot\tau]_z=\dfrac{\partial\tau_{xz}}{\partial x}+\dfrac{\partial\tau_{yz}}{\partial y}+\dfrac{\partial\tau_{zz}}{\partial z}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[\nabla^2 v]_x=\dfrac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\\[2ex][\nabla^2 v]_y=\dfrac{\partial^2 v_y}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2 v_y}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2 v_y}{\partial z^2}\\[2ex][\nabla^2 v]_z=\dfrac{\partial^2 v_z}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2 v_z}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[v\cdot\nabla v]_x=v_x\dfrac{\partial v_x}{\partial x}+v_y\dfrac{\partial v_x}{\partial y}+v_z\dfrac{\partial v_x}{\partial z}\\[2ex][v\cdot\nabla v]_y=v_x\dfrac{\partial v_y}{\partial x}+v_y\dfrac{\partial v_y}{\partial y}+v_z\dfrac{\partial v_z}{\partial z}\\[2ex][v\cdot\nabla v]_z=v_x\dfrac{\partial v_z}{\partial x}+v_y\dfrac{\partial v_z}{\partial y}+v_z\dfrac{\partial v_z}{\partial z}\end{cases}$$

### B. Coordonate cilindrice

$$(\nabla\cdot v)=\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}(\rho v_\rho)+\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}+\frac{\partial v_z}{\partial z}$$

$$(\nabla^2 s)=\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial s}{\partial\rho}\right)+\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2 s}{\partial\varphi^2}+\frac{\partial^2 s}{\partial z^2}$$

$$(\tau:\nabla v)=\tau_{\rho\rho}\frac{\partial v_\rho}{\partial\rho}+\tau_{\varphi\varphi}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}+\frac{v_\rho}{\rho}\right)+\tau_{zz}\frac{\partial v_z}{\partial z}+$$

$$+\tau_{\rho\varphi}\left[\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\frac{v_\varphi}{\rho}\right)+\frac{1}{\rho}\frac{\partial v_\rho}{\partial\varphi}\right]+\tau_{\varphi z}\left(\frac{1}{\rho}\frac{\partial v_z}{\partial\varphi}+\frac{\partial v_\varphi}{\partial z}\right)+$$

$$+\tau_{\rho z}\left(\frac{\partial v_z}{\partial\rho}+\frac{\partial v_\rho}{\partial z}\right)$$

$$\begin{cases}(\nabla s)_\rho=\dfrac{\partial s}{\partial\rho}\\[2ex](\nabla s)_\varphi=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial s}{\partial\varphi}\\[2ex](\nabla s)_z=\dfrac{\partial s}{\partial z}\end{cases}\qquad\begin{cases}(\nabla\times v)_\rho=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial v_z}{\partial\varphi}-\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial z}\\[2ex](\nabla\times v)_\varphi=\dfrac{\partial v_\rho}{\partial z}-\dfrac{\partial v_z}{\partial\rho}\\[2ex](\nabla\times v)_z=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho}(\rho v_\varphi)-\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial v_\rho}{\partial\varphi}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[\nabla\cdot\tau]_\rho=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho}(\rho\tau_{\rho\rho})+\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\varphi}\tau_{\rho\varphi}-\dfrac{1}{\rho}\tau_{\varphi\varphi}+\dfrac{\partial\tau_{\rho z}}{\partial z}\\[2ex][\nabla\cdot\tau]_\varphi=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial\tau_{\varphi\varphi}}{\partial\varphi}+\dfrac{\partial\tau_{\rho\varphi}}{\partial\rho}+\dfrac{2}{\rho}\tau_{\rho\varphi}+\dfrac{\partial\tau_{\varphi z}}{\partial z}\\[2ex][\nabla\cdot\tau]_z=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho}(\rho\tau_{\rho z})+\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial\tau_{\varphi z}}{\partial\varphi}+\dfrac{\partial\tau_{zz}}{\partial z}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[\nabla^2 v]_\rho=\dfrac{\partial}{\partial\rho}\left(\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho}(\rho v_\rho)\right)+\dfrac{1}{\rho^2}\dfrac{\partial^2 v_\rho}{\partial\varphi^2}-\dfrac{2}{\rho^2}\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}+\dfrac{\partial^2 v_\rho}{\partial z^2}\\[2ex][\nabla^2 v]_\varphi=\dfrac{\partial}{\partial\rho}\left(\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho}(\rho v_\varphi)\right)+\dfrac{1}{\rho^2}\dfrac{\partial^2 v_\varphi}{\partial\varphi^2}+\dfrac{2}{\rho^2}\dfrac{\partial v_\rho}{\partial\varphi}+\dfrac{\partial^2 v_\varphi}{\partial z^2}\\[2ex][\nabla^2 v]_z=\dfrac{1}{\rho}\dfrac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\dfrac{\partial v_z}{\partial\rho}\right)+\dfrac{1}{\rho^2}\dfrac{\partial^2 v_z}{\partial\varphi^2}+\dfrac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[v\cdot\nabla v]_\rho=v_\rho\dfrac{\partial v_\rho}{\partial\rho}+\dfrac{v_\varphi}{\rho}\dfrac{\partial v_\rho}{\partial\varphi}-\dfrac{v_\varphi^2}{\rho}+v_z\dfrac{\partial v_\rho}{\partial z}\\[2ex][v\cdot\nabla v]_\varphi=v_\rho\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial\rho}+\dfrac{v_\varphi}{\rho}\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}+\dfrac{v_\rho v_\varphi}{\rho}+v_z\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial z}\\[2ex][v\cdot\nabla v]_z=v_\rho\dfrac{\partial v_z}{\partial\rho}+\dfrac{v_\varphi}{\rho}\dfrac{\partial v_z}{\partial\varphi}+v_z\dfrac{\partial v_z}{\partial z}\end{cases}$$

### C. Coordonate sferice

$$\nabla v=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2 v_r)+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}(v_\theta\sin\theta)+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}$$

$$\nabla^2 s=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial s}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial s}{\partial\theta}\right)+$$

$$+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 s}{\partial\varphi^2}$$

*Tabelul 2 (continuare)*

$$(\tau:\nabla v)=\tau_{rr}\frac{\partial v_r}{\partial r}+\tau_{\theta\theta}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta}+\frac{v_r}{r}\right)+$$

$$+\tau_{\varphi\varphi}\left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}+\frac{v_r}{r}+\frac{v_\theta\operatorname{ctg}\theta}{r}\right)+$$

$$+\tau_{r\theta}\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}-\frac{v_\theta}{r}\right)+$$

$$+\tau_{r\varphi}\left(\frac{\partial v_\varphi}{\partial r}+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial\varphi}-\frac{v_\varphi}{r}\right)+$$

$$+\tau_{\theta\varphi}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\varphi}{\partial\theta}+\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\varphi}-\frac{\operatorname{ctg}\theta}{r}v_\varphi\right)$$

$$\begin{cases}(\nabla s)_r=\dfrac{\partial s}{\partial r}\\[2ex](\nabla s)_\theta=\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial s}{\partial\theta}\\[2ex](\nabla s)_\varphi=\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial s}{\partial\varphi}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[\nabla\times v]_r=\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}(v_\varphi\sin\theta)-\\[1ex]\qquad-\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial v_\theta}{\partial\varphi}\\[2ex][\nabla\times v]_\theta=\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial v_r}{\partial\varphi}-\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}(rv_\varphi)\\[2ex][\nabla\times v]_\varphi=\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial}{\partial r}(rv_\theta)-\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial v_r}{\partial\theta}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[\nabla\cdot\tau_r]=\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{rr})+\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}(\tau_{r\theta}\sin\theta)+\\[1ex]\qquad+\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial\tau_{r\varphi}}{\partial\varphi}-\dfrac{\tau_{\theta\theta}+\tau_{\varphi\varphi}}{r}\\[2ex][\nabla\cdot\tau]_\theta=\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\theta})+\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial}{\partial\theta}(\tau_{\theta\theta}\sin\theta)+\\[1ex]\qquad+\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial\tau_{\theta\varphi}}{\partial\varphi}+\dfrac{\tau_{r\theta}}{r}-\dfrac{\operatorname{ctg}\theta}{r}\tau_{\varphi\varphi}\\[2ex][\nabla\cdot\tau]_\varphi=\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}(r^2\tau_{r\varphi})+\dfrac{1}{r}\dfrac{\partial\tau_{\theta\varphi}}{\partial\theta}+\\[1ex]\qquad+\dfrac{1}{r\sin\theta}\dfrac{\partial\tau_{\varphi\varphi}}{\partial\varphi}+\dfrac{\tau_{r\varphi}}{r}+\dfrac{2\operatorname{ctg}\theta}{r}\tau_{\theta\varphi}\end{cases}$$

*Bibl.* : Bird, R. B., Stewart, W. E. şi Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, Wiley, New York, 1960; Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, London, 1965; Mihail, R., *Modelarea reactoarelor chimice*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976; Panchenkov, G. M. şi Lebedev, V. P., *Chemical Kinetics and Catalysis*, Mir, Moskva, 1976; Iordache, O. şi Smighelschi, O., *Ecuaţiile fenomenelor de transfer de masă şi căldură*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981; Murgulescu, I. şi Vîlcu, Rodica, *Introducere în chimia fizică*, vol. 3, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.

$$\begin{cases}[\nabla^2 v]_r=\nabla^2 v_r-\dfrac{2v_r}{r^2}-\dfrac{2}{r^2}\dfrac{\partial v_\theta}{\partial\theta}-\dfrac{2v_\theta\operatorname{ctg}\theta}{r^2}-\\[1ex]\qquad-\dfrac{2}{r^2\sin\theta}\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}\\[2ex][\nabla^2 v]_\theta=\nabla^2 v_\theta+\dfrac{2}{r^2}\dfrac{\partial v_r}{\partial\theta}-\dfrac{v_\theta}{r^2\sin^2\theta}-\\[1ex]\qquad-\dfrac{2\cos\theta}{r^2\sin^2\theta}\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}\\[2ex][\nabla^2 v]_\varphi=\nabla^2 v_\varphi-\dfrac{v_\varphi}{r^2\sin^2\theta}+\dfrac{2}{r^2\sin\theta}\dfrac{\partial v_r}{\partial\varphi}+\\[1ex]\qquad+\dfrac{2\cos\theta}{r^2\sin^2\theta}\dfrac{\partial v_\theta}{\partial\varphi}\end{cases}$$

$$\begin{cases}[v\cdot\nabla v]_r=v_r\dfrac{\partial v_r}{\partial r}+\dfrac{v_\theta}{r}\dfrac{\partial v_r}{\partial\theta}+\dfrac{v_\varphi}{r\sin\theta}\dfrac{\partial v_r}{\partial\varphi}-\dfrac{v_\theta^2+v_\varphi^2}{r}\\[2ex][v\cdot\nabla v]_\theta=v_r\dfrac{\partial v_\theta}{\partial r}+\dfrac{v_\theta}{r}\dfrac{\partial v_\theta}{\partial\theta}+\dfrac{v_\varphi}{r\sin\theta}\dfrac{\partial v_\theta}{\partial\varphi}+\\[1ex]\qquad+\dfrac{v_rv_\theta}{r}-\dfrac{v_\varphi^2\operatorname{ctg}\theta}{r}\\[2ex][v\cdot\nabla v]_\varphi=v_r\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial r}+\dfrac{v_\theta}{r}\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial\theta}+\dfrac{v_\varphi}{r\sin\theta}\dfrac{\partial v_\varphi}{\partial\varphi}+\\[1ex]\qquad+\dfrac{v_\varphi v_r}{r}+\dfrac{v_\theta v_\varphi\operatorname{ctg}\theta}{r}.\end{cases}$$

*Notă.* Tensorii conţinuţi în tabelul 2 sînt tensori simetrici.

**COPOLIMERI**, compuşi macromoleculari alcătuiţi din două sau mai multe tipuri de unităţi structurale (meri). În funcţie de modul de distribuţie al merilor în catena polimeră, c. se împart în: c. cu structură regulată şi c. cu structură neregulată. În c. regulaţi unităţile structurale se repetă după o periodicitate determinată. Din această categorie fac parte c. alternanţi, pentru care este caracteristică structura: ABABABAB — (de exemplu c. stiren-anhidridă maleică). Modul în care alternează unităţile structurale de-a lungul catenei poate fi însă mult mai complex, fapt întîlnit în special la proteine (de exemplu modul în care alternează unitățile de glicină, prolină și hidroxiprolină în colagen). În c. cu structură neregulată unitățile structurale sînt distribuite statistic de-a lungul catenei. Această structură este caracteristică pentru majoritatea c. sintetici. C. liniari ale căror macromolecule sînt alcătuite din blocuri de homopolimeri se numesc *bloc-copolimeri*. Structura acestora poate fi reprezentată schematic astfel:

$$(A)_n - (B)_m - (A)_l - (B)_k \,;\ (A)_n - (B)_m \quad \text{etc.}$$

unde A, B reprezintă unități monomerice, iar *n*, *m*, *l*, *k* numărul unităților structurale din fiecare bloc. C. cu structură ramificată, în care catena de bază și lanțurile laterale se deosebesc după compoziția chimică sau după structură, poartă denumirea de c. grefați. C. se obțin prin copolimerizare sau copolicondensare și au o importanță tehnică deosebită, prezența a doi sau mai mulți comonomeri în aceeași catenă determinînd o serie de proprietăți specifice, total diferite de ale homopolimerilor respectivi. Utilizări largi și-au găsit c. în domeniul maselor plastice (c. stiren-acrilonitril, ABS, c. clorurii de vinil, c. etenei, c. trioxan-dioxolen etc.), al elastomerilor sintetici (cauciuc butadien-stirenic, butadien-nitrilic, elastomeri fluorurați, cauciuc $C_2-C_3$ etc.), al fibrelor sintetice (c. acrilonitrilului, copoliamidele, c. clorurii de vinil, c. clorurii de viniliden etc.).

V. și *Copolimerii, bloc-*, *Copolimerii grefați*, *Copolimerizare*.

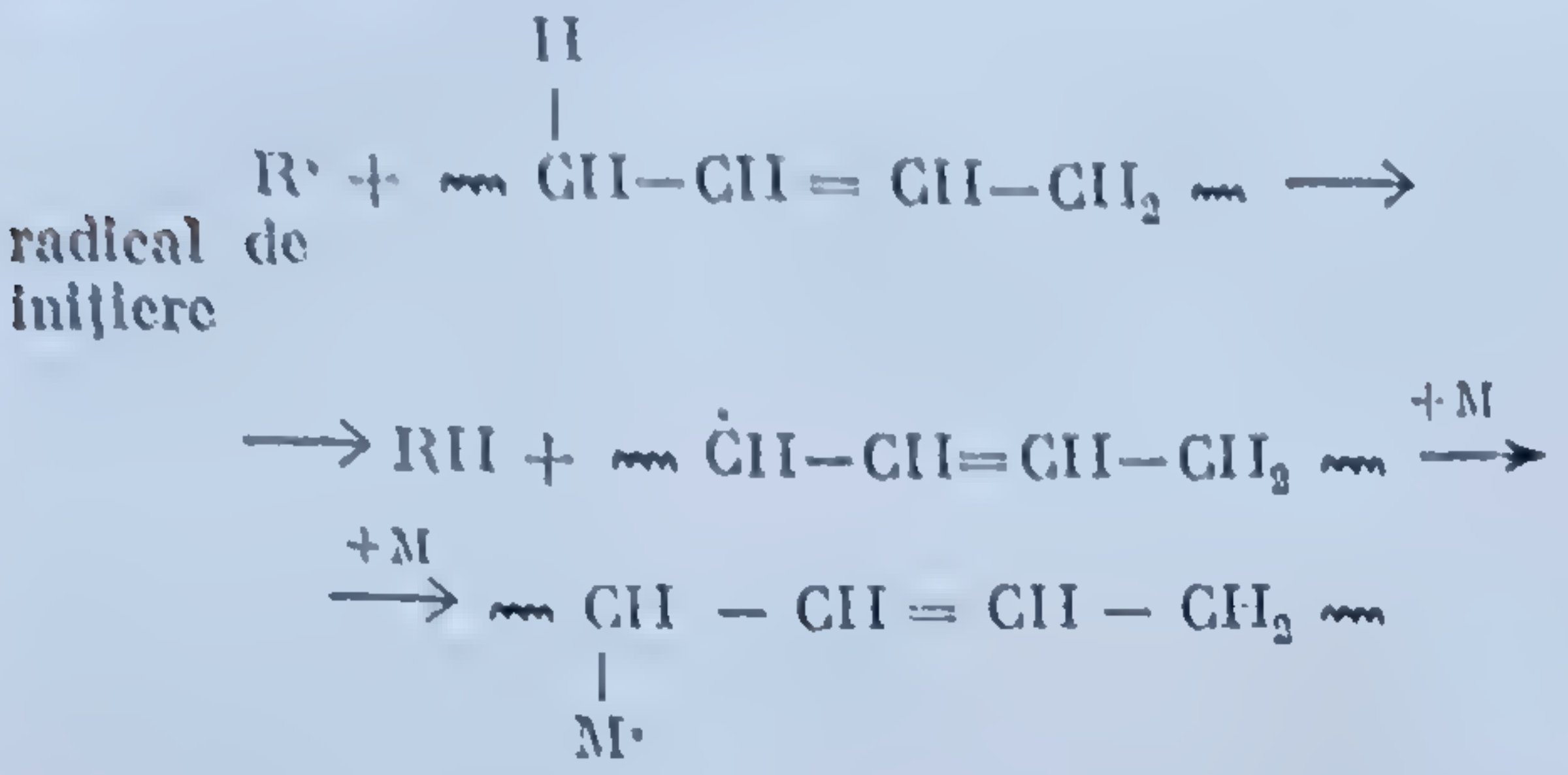
*Bibl.*: *Ențiklopedia polimerov*, Izd. Sovietskaia ențiklopedia, 1977; Cobianu, N. și Vasilescu, D. S., *Copolimerizarea*, Ed. Tehnică, București, 1984.

**COPOLIMERII ABS**, materiale termoplastice constituite din două faze, dintre care una continuă (matriță), reprezentînd un copolimer stiren-acrilonitril, și una dispersă, reprezentînd un terpolimer grefat de stiren-acrilonitril-butadienă. De cele mai multe ori terpolimerul este un copolimer de stiren-acrilonitril grefat pe cauciuc polibutadienic. Prezența simultană a celor trei comonomeri conferă produsului proprietăți remarcabile. Acrilonitrilul imprimă duritate superficială, rigiditate și rezistență chimică la solvenți: uleiuri, acizi, baze; butadiena asigură rezistență la șoc și alungire relativă remarcabile; stirenul conferă materialului o prelucrabilitate ușoară. În funcție de proprietățile cerute compoziția **c.ABS** variază, în general, în limitele: 10—40% cauciuc, 15—30% acrilonitril, restul stiren. Cînd crește conținutul de cauciuc, crește rezistența la șoc și alungirea relativă la rupere, dar scad rezistențele la tracțiune și la încovoiere. De asemenea, proprietățile pot fi mult influențate de natura și compoziția cauciucului folosit. Pe lîngă cauciucul polibutadienic, la obținerea **c.ABS** se utilizează cauciucuri butadien-stirenice, butadien-acrilonitrilice, acrilice, etilen-propilenice. Stirenul poate fi înlocuit în proporție variabilă cu α-metilstiren. În funcție de natura constituenților și raportul dintre aceștia se disting următoarele grupe de **c.ABS**: de uz general, cu rezistență mare la șoc, cu termostabilitate ridicată și de uz special. Tipurile speciale includ materiale galvanizabile sau transparente, produse ranforsate sau ignifugate, produse cu stabilitate sporită la agenți atmosferici (protejate climatic). În **c.ABS** termorezistenți, stirenul este înlocuit într-o anumită măsură cu α-metilstiren. Pentru obținerea de copolimeri protejați climatic se folosește ca suport un cauciuc saturat, de exemplu cauciucul etilen-propilenic sau acrilic. În aceste cazuri, copolimerii se denumesc uneori AES sau, respectiv, AAS. Copolimerii transparenți, care fac parte din aceeași familie a copolimerilor stirenici multicomponenți, conțin metacrilat de metil în locul acrilonitrilului, fiind denumiți prescurtat copolimeri MBS. Proprietățile comparative tipice ale diferitelor tipuri de copolimeri din clasa ABS sînt prezentate în tabelul 1. **C.ABS** se obțin prin copolimerizarea radicalică grefată a acrilonitrilului și stirenului pe suportul de cauciuc. Copolimerizarea se poate efectua în masă sau în soluție, dar aceste două metode prezintă dificultăți tehnice relativ mari, din cauza viscozității ridicate a mediului de reacție. Pînă în prezent, practic toate fabricațiile de **c.ABS** se bazează pe procedeul de copolimerizare în emulsie, în regim continuu sau, mai ales, discontinuu și, într-o oarecare măsură, pe procedeul în suspensie sau masă-suspensie. Procedeul în suspensie (masă-suspensie) este recomandat pentru obținerea de copolimeri cu luciu de suprafață accentuat. La polimerizarea în emulsie, cauciucul se folosește sub formă de latex pe care se grefează, la 50...105°C, acrilonitril și stiren în prezența unui inițiator radicalic hidrosolubil și a unui regulator de catenă. Latexul de ABS format se coagulează, polimerul se spală și se usucă, apoi se aditivează. Grefarea acrilonitrilului și stirenului are

*Tabelul 1*

| Caracteristica | Metoda | Unitatea de măsură | Copolimeri ABS | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | de uz general | cu rezistență mare la șoc | termorezistenți |
| Densitatea | ASTM D792 | $g/cm^3$ | 1,05 | 1,04 | 1,06 |
| Rezistența la tracțiune | ASTM D638 | $MN/m^2$ | 45—33 | 30—45 | 45—55 |
| Modulul de elasticitate | ASTM D638 | $MN/m^2$ | 2 400—2 900 | 1 600—2 000 | 2 400—2 700 |
| Reziliența Izod | ASTM D256/A | J/m | 5—15 | 18—35 | 6—20 |
| Duritatea Rockwell | ASTM D785 | Scara R | 105—115 | 80—95 | 105—115 |
| Temperatura Vicat | ASTM D1525 (5 kg) | °C | 95...103 | 90...102 | 105...112 |
| Temperatura de deformare sub sarcină | ASTM 648 (sarcina 1,85 MPa epruveta 6,4 mm) | °C | 84...90 | 80...90 | 95...102 |
| Coeficientul de dilatare liniară | ASTM D696 | $°C^{-1}$ | $9 \cdot 10^{-5}$ | $9 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-5}$ |
| Indicele de curgere în topitură | ISO R 1133 | g/10′ | 15—60 | 1—15 | 1—6 |
| Contracția la injecție | — | % | 0,3—0,6 | 0,3—0,6 | 0,3—0,6 |
| Constanta dielectrică | ASTM D150 | — | 3,1 | 3,1 | 3,1 |

loc la atomul de carbon din catena de cauciuc dienic şi nu pe legătura nesaturată a acestuia:



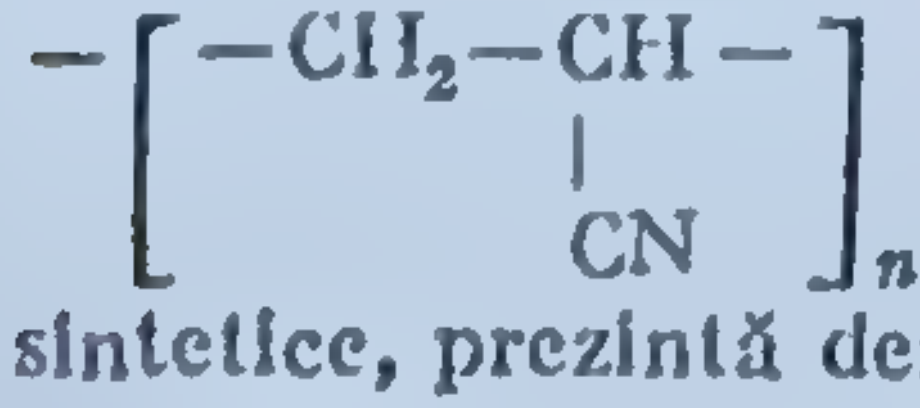
$$\underset{\text{radical de iniţiere}}{R^{\cdot}} + \sim\overset{\overset{H}{|}}{C}H-CH=CH-CH_2\sim \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RH + \sim\dot{C}H-CH=CH-CH_2\sim \xrightarrow{+M}$$

$$\xrightarrow{+M} \sim\underset{\underset{M^{\cdot}}{|}}{CH}-CH=CH-CH_2\sim$$

Compoziţia grefelor depinde de rapoartele de reactivitate ale celor doi comonomeri, fiind în general mai bogate în stiren (v. *Copolimerii stirenului*). Alături de copolimer grefat se formează cantităţi variabile de copolimer stiren-acrilonitril, care reprezintă faza continuă (matriţă) a produsului. Frecvent, cantitatea de stiren şi acrilonitril din grefe este de acelaşi ordin de mărime cu cantitatea de cauciuc (gradul de grefare variază între 0,3 şi 0,6). La aceeaşi compoziţie proprietăţile fizice şi mecanice ale **c.ABS** sînt influenţate de următorii factori: dimensiunea şi distribuţia pe dimensiuni a particulelor de cauciuc supus grefării, gradul de grefare, compoziţia grefelor şi a copolimerului liber (matriţei). Cele mai bune proprietăţi se obţin la dimensiunea medie a particulelor de cauciuc de 1 500—3 000 Å, cu o distribuţie bimodală (particulele mici asigură rezistenţa la şoc, iar cele mari alungire la rupere) remarcabilă şi cînd compoziţia copolimerului este aceeaşi în grefe şi în fracţia liberă (matriţă). **C.ABS** se prelucrează, de regulă, prin extrudere şi injecţie. O condiţie esenţială pentru bunul mers al prelucrării şi asigurarea unei calităţi corespunzătoare obiectelor finite este uscarea polimerului nemijlocit înainte de prelucrare, ţinînd seama de higroscopicitatea sa apreciabilă. **C.ABS** se utilizează în industria de automobile (confecţionare de volane, planşe de bord, măşti ornamentale etc.), radio şi electrotehnică (corpuri de aparate, socluri de montaj), bunuri electro-casnice, industria mobilei (elemente de finisare), articole şi armături sanitare, containere etc.

*Bibl.:* Lebovits, A., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 1, p. 436, sub redacţia lui H. F. Mark, Interscience Publishers, New York, 1964; Volfson, S. A., *Enţiklopedia polimerov*, vol. 3, p. 545, Sovietskaia enţiklopedia, Moskva, 1977; * * * *Mat. Plast. Elast.* (Milano) nov. 1980, p. 558.

**COPOLIMERII ACRILONITRILULUI**, copolimeri ce conţin acrilonitril ca monomer principal. Sînt destinaţi producţiei de fibre sintetice şi se realizează industrial într-o varietate largă de tipuri. Poliacrilonitrilul homopolimer  $-\left[-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-\right]_n$, ca materie primă pentru fibrele sintetice, prezintă dezavantajul de a fi greu solubil, hidrofob, ceea ce complică filarea din solvenţi — obligatorie în acest caz —, comportarea pe fazele procesului tehnologic, vopsirea şi condiţiile de purtare, ca urmare a capacităţii reduse de difuzie, determinată de structura compactă a polimerului. Aceste considerente au limitat utilizarea homopolimerului numai în scopuri tehnice, pentru care prezintă avantaje. Soluţia tehnică, adoptată de producătorii de fibre sintetice pentru rezolvarea problemelor tehnologice şi calitative de confort, a fost modificarea prin copolimerizare. Descoperirea (1943) unor solvenţi adecvaţi pentru filarea polimerului şi modificarea prin copolimerizare au permis dezvoltarea producţiei de fibre acrilice în lume începînd din 1950, iar în R. S. România din 1962. În funcţie de conţinutul de acrilonitril din polimer există două categorii de copolimeri; copolimeri cu conţinut predominant de acrilonitril (80—85%) şi 15—20% comonomeri şi copolimeri cu conţinut mediu de acrilonitril (60—65%) şi 35—40% comonomeri. Introducerea într-o proporţie convenabilă a unui al doilea component polimerizabil cu acrilonitril modifica structura lanţului macromolecular în favoarea solubilităţii şi capacităţii de difuzie, ceea ce permite soluţionarea tuturor problemelor tehnologice şi calitative. **C.a.** se obţin prin copolimerizare radicalică, criteriile de selecţionare a monomerilor bazîndu-se în primul rînd pe legile cinetice şi considerentele teoretice generale ale copolimerizării radicalice, în corelare cu proprietăţile finale necesare. În funcţie de toate elementele specifice se stabileşte varianta tehnologică de aplicare a copolimerizării radicalice pentru fiecare caz în parte. Comportarea comonomerilor în procesul de copolimerizare şi tendinţa de obţinere alternantă a elementelor corespunzătoare comonomerului în lanţul macromolecular obţinut se evaluează după constantele de copolimerizare:

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}}; \qquad r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}}$$

care derivă din ecuaţia generală a copolimerizării:

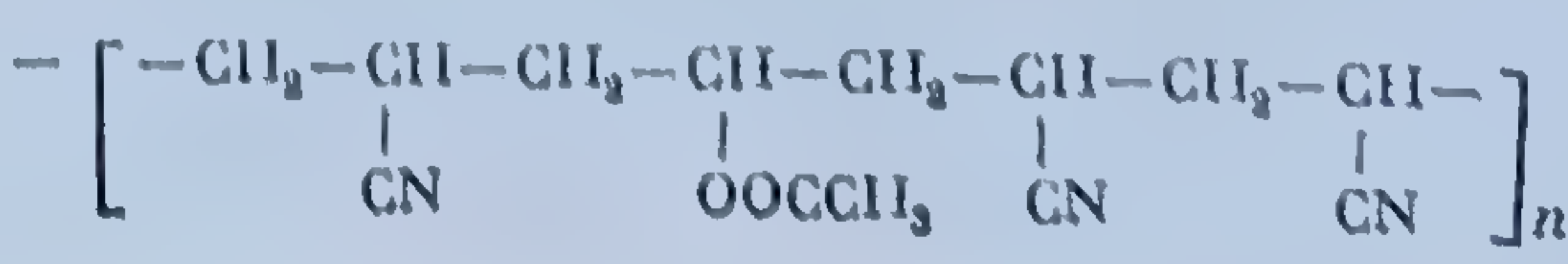
$$\frac{d|M_1|}{d|M_2|} = \frac{|M_1|}{|M_2|} \cdot \frac{r_1|M_1| + |M_2|}{r_2|M_2| + |M_1|}$$

unde $M_1$ reprezintă molii de acrilonitril, iar $M_2$ — molii de comonomer. Pentru $r < 1$, predomină tendinţa de copolimerizare prin alternare în copolimer a structurii comonomerului, iar pentru $r > 1$ predomină tendinţa de autopolimerizare a comonomerului respectiv. O măsură a capacităţii de alternare o reprezintă produsul $p = r_1 \cdot r_2$; cu cît valoarea acestuia este mai apropiată de 0 cu atît tendinţa de alternare este mai mare. În tabelul 1 se prezintă nivelul constantelor de copolimerizare a acrilonitrilului faţă de cîţiva comonomeri uzuali.

*Tabelul 1*

| Comonomerul | $r_1$ comonomer | $r_2$ acrilonitril | $r_1 \cdot r_2$ |
|---|---|---|---|
| Acetat de vinil | 0,061±0,015 | 0,05±0,5 | 0,25 |
| Acrilamidă | 1,5±0,2 | 0,88±0,08 | 1,14 |
| Metacrilat de metil | 1,55±0,1 | 0,18±0,018 | 0,24 |
| α-Vinil-piridină | 1,69 | 0,080 | 0,14 |
| Metacrilonitril | 2,776 | 0,546 | 0,46 |
| Acid acrilic | 4,009 | 0,527 | 1,50 |
| Acid metacrilic | 6,46 | 0,12 | 0,77 |

Comonomerii utilizaţi la sinteza copolimerilor cu conţinut predominant de acrilonitril se împart după funcţia în copolimeri în două categorii; comonomeri de difuzie şi comonomeri de vopsire. Principalii *comonomeri de difuzie* cunoscuţi industrial pentru obţinerea c.a. sînt: acetatul de vinil ($CH_2=CH-OOCCH_3$), acrilatul de metil ($CH_2=CH-COOCH_3$) şi metacrilatul de metil ($CH_2=CH(CH_3)-COOCH_3$); unităţile comonomerului se regăsesc în macromoleculele copolimerului alternativ în ponderea rezultată din copolimerizare:



$$-\left[-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OOCCH_3}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}-\right]_n$$

*Comonomerii de vopsire* se selecţionează pentru introducerea unor grupe funcţionale suplimentare cu reactivitate faţă de coloranţi, în care scop trebuie să conţină, în general, grupe acide sau grupe bazice. Din această categorie, mai cunoscuţi sînt : acidul itaconic şi esterii lui, acidul maleic şi esterii lui, vinilpiridina ş.a. Aceşti comonomeri sînt în general utilizaţi în copolimeri ternari, întrucît nu pot compensa proprietăţile determinate de comonomerii de difuzie. Deşi există un număr mare de copolimeri ai acrilonitrilului, aplicarea industrială depinde, în afară de criteriile teoretice ale procesului de copolimerizare, şi de alţi factori economici, încît în general se utilizează comonomerul cel mai convenabil. Un copolimer ternar al acrilonitrilului este destinat producţiei de fibre acrilice ,,melană'' industrializată în R. S. România după un brevet propriu. Din necesitatea extinderii domeniilor de utilizare, în ultimii ani, cercetările au fost orientate spre obţinerea de copolimeri utilizînd comonomeri diferiţi de cei uzuali, care să confere proprietăţi speciale fibrelor, în principal antistatizare, hidrofilie, capacitate coloristică specială etc. Şi cercetările din R. S. România sînt orientate în acelaşi sens, obţinîndu-se noi tipuri de fibre cu proprietăţi speciale preluate pentru industrializare.

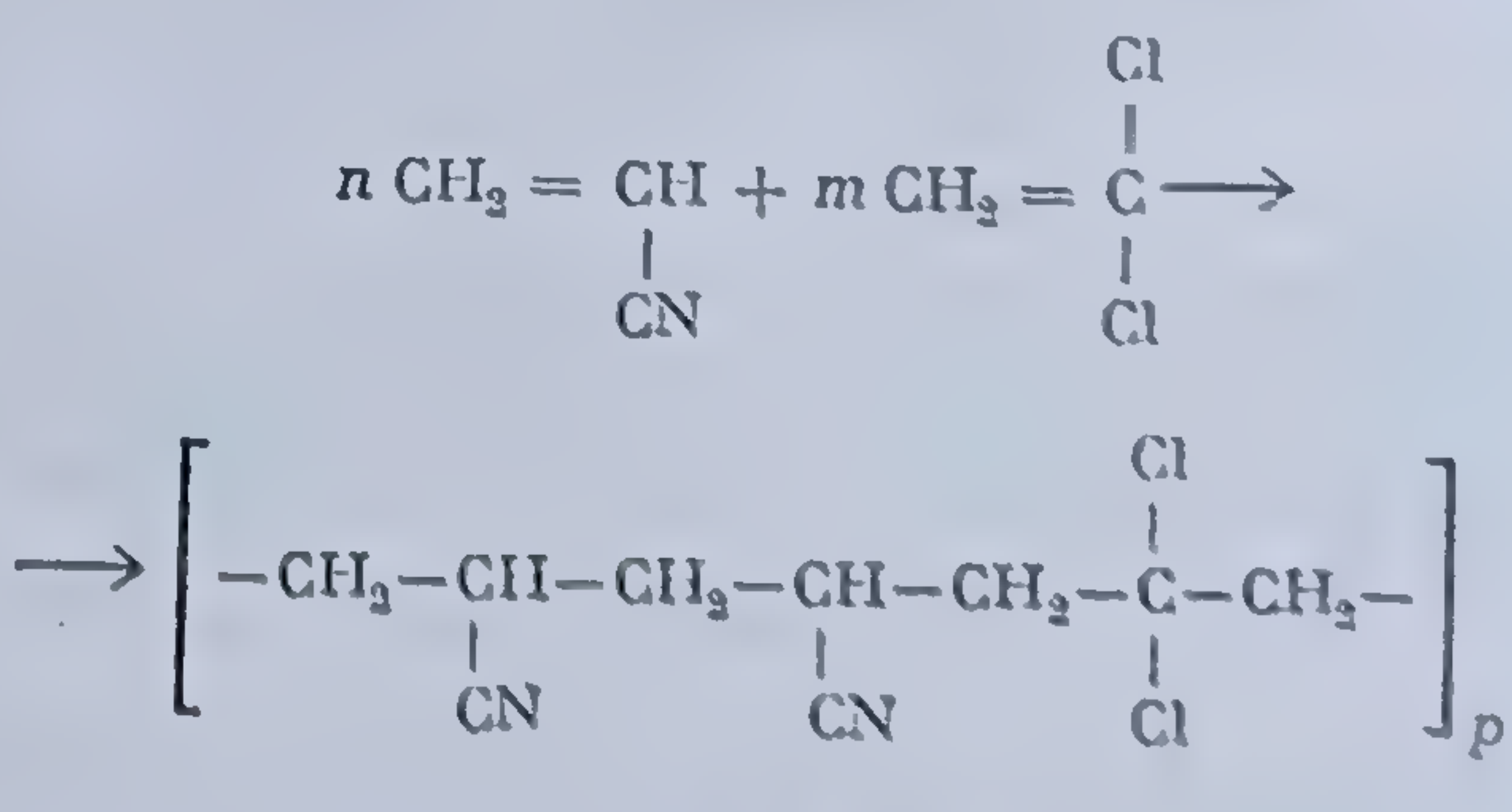
**Fabricarea c.a. pentru fibre acrilice în R. S. România.** Pentru obţinerea copolimerului se pot aplica următoarele procedee: copolimerizarea în suspensie (folosind ca mediu dispersant apa), copolimerizarea în emulsie şi copolimerizarea directă în solventul de filare. Reacţia de copolimerizare a acrilonitrilului (ACN) se poate declanşa numai în prezenţa unor substanţe de iniţiere capabile să formeze radicali liberi (polimerizare radicalică). Pentru declanşarea reacţiei se folosesc mai multe sisteme de iniţiatori. Iniţiatorii organici se utilizează în procent de 0,2—1,5% faţă de monomeri ; dintre aceştia, mai cunoscuţi sînt peroxidul de benzoil, peroxidul de lauroil şi azoizobutironitrilul (AIBN). În cazul copolimerizării în mediu apos se utilizează sisteme redox de iniţiere pe bază de produse anorganice, ce acţionează prin reacţie de oxido-reducere, în care iniţiatorul este o substanţă oxidantă şi activatorul este o substanţă reducătoare. Cei mai folosiţi iniţiatori sînt : persulfaţii de amoniu, de sodiu, sau de potasiu, percloratul de potasiu etc., iar ca substanţe reducătoare sînt utilizaţi bisulfiţii de sodiu şi de amoniu, tiosulfatul de sodiu, metabisulfitul de sodiu, pirosulfitul de sodiu sau substanţe organice ca : hidrazina, glucoza, hidroxilamina şi altele. Procesul de copolimerizare, care decurge din reacţia de natură radicalică, se desfăşoară, în general, în trei etape : reacţia de iniţiere, reacţia de creştere şi reacţia de întrerupere. Reacţia de iniţiere se desfăşoară sub acţiunea iniţiatorilor şi transformă moleculele de monomeri în centre active, pe care, în etapa de creştere, are loc formarea macromoleculelor. Reacţia de întrerupere este etapa în care se atinge conversia convenabilă şi polimerul devine inactiv. Reacţia de bază a sistemului redox cu formare de radicali liberi pentru cazul persulfatului este:

$$S_2O_8^{2-} + SO_3^{2-} \xrightarrow{K} SO_4^{2-} + \cdot SO_4^{-} + 1/2\ S_2O_6^{2-}$$

Radicalul liber $\cdot SO_4^-$ determină reacţia de iniţiere. Cantitatea de iniţiator, respectiv creşterea concentraţiei în persulfat are ca efect scurtarea perioadei de inducţie a procesului şi influenţează mai puţin asupra concentraţiei în polimer. Procedeele mai economice, care asigură şi calitatea copolimerului, folosesc, în paralel cu sistemul redox, un adaos de substanţe ce intensifică efectul de activare, numiţi promotori, ceea ce conduce şi la o economie de consumuri specifice ale produselor de iniţiere. Cei mai cunoscuţi promotori sînt sărurile de $Cu^{2+}$ şi $Fe^{2+}$, care acţionează în concentraţii reduse (20—30 ppm) faţă de monomeri. La sinteza copolimerului utilizat în R. S. România se aplică sistemul de iniţiere redox persulfat de amoniu—bisulfit de amoniu şi promotor $FeCl_2$ sau $FeSO_4$. În ţara noastră se aplică procesul de copolimerizare continuu în suspensie apoasă, care prevede următoarele faze: prepararea soluţiilor de iniţiere, dozarea componenţilor, polimerizarea amestecului de monomeri, recuperarea monomerilor nereacţionaţi, filtrarea, spălarea, uscarea şi transportul pneumatic al copolimerului în silozuri. În reactorul de polimerizare, adus la temperatura de regim, se dozează prin intermediul unei pompe multicomponente la raportul stabilit prin proces: acrilonitrilul, comonomerul-1, comonomerul-2, monomerul recuperat, soluţia de iniţiator, soluţia de activator şi apa demineralizată corectată cu acid sulfuric la $pH$ 2,5—3,00. Componenţii se alimentează continuu la partea inferioară a reactorului, asigurîndu-se omogenizarea prin agitare şi recirculare; reacţia de copolimerizare este deosebit de sensibilă şi impune o exigenţă strictă pentru menţinerea parametrilor de fabricaţie, care asigură randamentul, uniformitatea şi proprietăţile calitative ale copolimerului. Parametrii de bază ai procesului sînt: concentraţia de monomeri în apă: 10—12%; timpul de polimerizare pentru o conversie de 75%: cca 90 min; temperatura de reacţie: 65...70°C; $pH$: 2,5—3,00; viteza de agitare a masei de reacţie: minimum 60 t/min. În fig. 1 se prezintă schema de principiu pentru obţinerea poliacrilonitrilului. Suspensia de copolimer formată deversează continuu la partea superioară a coloanei şi este trecută în continuare într-o coloană de stripare sub vid pentru recuperarea monomerilor nereacţionaţi. În această fază se aplică demonomerizarea cu abur (v. fig. 1) direct la 65°C şi 170 mm Hg; vaporii din coloana de stripare sînt condensaţi şi colectaţi într-un vas de separare, unde se obţine stratul conţinînd faza organică din care se separă monomerul recuperat, iar faza apoasă se distilă. Suspensia de copolimer liberă de monomerii nereacţionaţi se evacuează continuu la baza coloanei de stripare şi se colectează în rezervoarele de suspensie. Se filtrează continuu pe filtre rotative cu vid şi se alimentează uscarea pneumatică în instalaţii de uscare speciale la cca 100°C; particulele fine de copolimer separate în cicloane se depozitează sau se ambalează în saci. Este o pulbere albă cu dimensiunea granulometrică 20—100 μm, masa moleculară 60 000±5 000, viscozitatea relativă 1,6—1,7 în DMF; nu se topeşte, se descompune începînd de la 250°C, are gradul de saturare la coloranţi 1,7—1,8%.

*Copolimerul cu conţinut mediu de acrilonitril*

Cel mai important copolimer este cel cu clorură de viniliden,



$$n\,CH_2=\underset{CN}{CH} + m\,CH_2=\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}} \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{CN}{CH}-CH_2-\underset{CN}{CH}-CH_2-\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}-CH_2-\right]_p$$

destinat obţinerii ,,fibrelor modacrilice''. Datorită conţinutului ridicat în Cl (30—35%), acesta prezintă proprietăţi antiflamă şi de autostingere, pentru care este utilizat în scopuri tehnice şi de protecţie. Cercetările efectuate în cadrul ICECHIM şi C.C.F.C. Săvineşti au definitivat o tehnologie completă pentru polimerizarea şi filarea copolimerului cu clorură de viniliden, care utilizează acelaşi solvent de filare (carbonat de etilenă), ca şi pentru fibra normală, în aceeaşi instalaţie. Sînt cunoscuţi şi c.a. cu clorură de vinil, care sînt solubili în acetonă; aceştia sînt mai puţin utilizaţi deoarece, în comparaţie cu copolimerii clorurii de viniliden, au o rezistenţă termică mai redusă.

*Copolimerizarea acrilonitrilului în solvent*

Obţinerea copolimerului direct în solvent elimină o serie de faze tehnologice consumatoare de energie (filtrare, spălare,

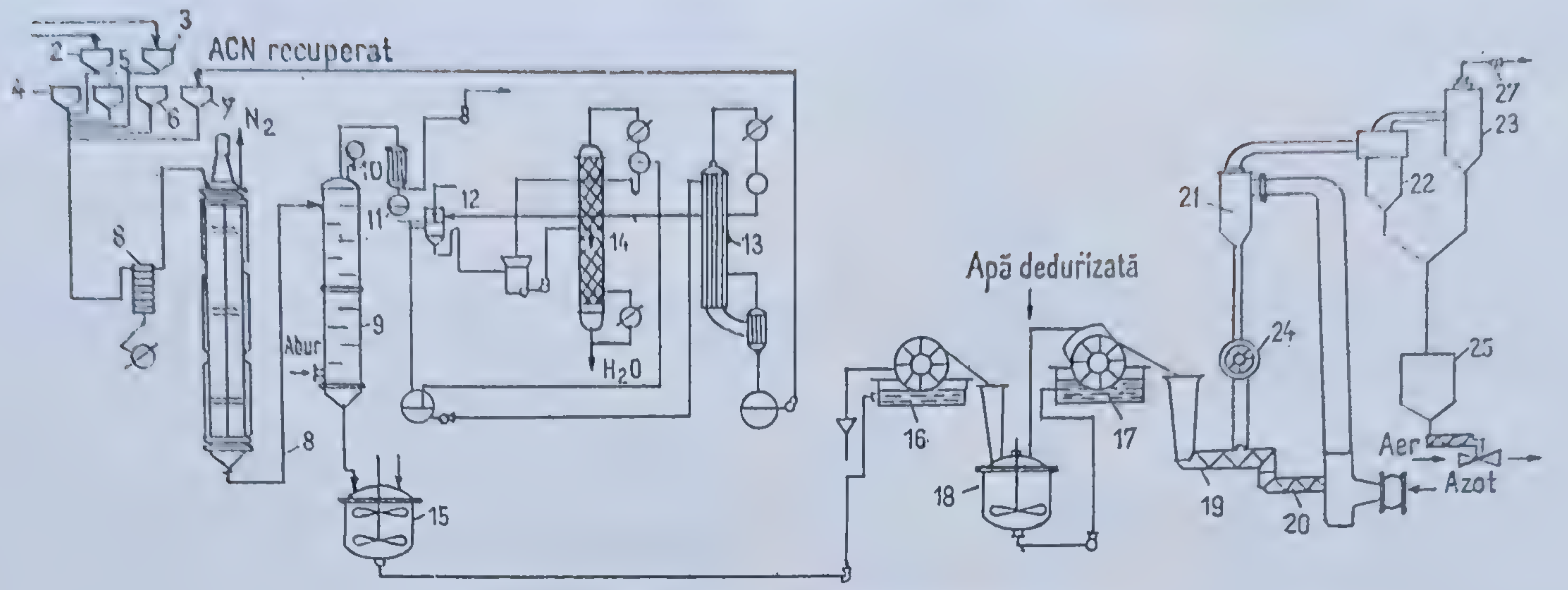


Fig. 1. Schema de obținere și de purificare a poliacrilonitrilului:
*1*—reactor de polimerizare; *2,7*—vase de măsură; *8*—conductă; *9* — coloană de demonomerizare; *10* — refrigerent; *11* — condensator; *12* — separator de faze; *13* — coloană de distilare; *14*—coloană de deshidratare; *15*—vas de polimeri; *16, 17*—filtre rotative cu celule; *18*—vas de spălare; *19,20*—transportoare cu melc; *21, 22, 23*—cicloane; *24* — dezintegrator rotativ; *25* — siloz de polimer uscat; *26, 27* — suflante.

stocare, dozare, dizolvare, prepararea soluțiilor de filare). Procedeul prezintă aspecte tehnico-științifice specifice. Atunci cînd se folosește carbonatul de etilenă, important este faptul ca sistemul de inițiere să asigure solubilitatea în solvent și stabilitatea în timpul fazelor de fabricație. Folosirea inițiatorilor organici, în special a azoizobutironitrilului, asigură pe fluxul tehnologic un consum minim de solvent în reacții secundare de hidroliză (care ar reprezenta pierderi). În compoziția copolimerului se adaugă un comonomer de vopsire, pentru a asigura colorabilitatea, întrucît în acest caz lipsește din sistem persulfatul de amoniu, care formează grupe acide reactive la capetele macromoleculelor. O dificultate prezentă în procedeul de polimerizare în solvent este îndepărtarea avansată a acrilonitrilului rezidual, care necesită coloane de evaporare peliculară în mai multe trepte. Din punctul de vedere al calității soluției, procedeul de polimerizare în solvent asigură concentrații mai ridicate în copolimeri, dispersie macromoleculară mai redusă, transparență superioară a soluției, ca urmare a absenței fracțiilor înalte, și o masă moleculară medie mai ridicată. Toate aceste aspecte specifice determină condiții de filare în favoarea structurii fibrei, ceea ce conduce la o calitate superioară, un tip distinct de fibră. Cercetarea românească deține un procedeu propriu pentru obținerea copolimerului direct în carbonat de etilenă, care este prevăzut pentru aplicare, precum și un important număr de copolimeri cu proprietăți speciale. De menționat și procedeul de obținere a unui copolimer necolorabil, brevetat, care utilizează un sistem de inițiere pe bază de $H_2O_2$, ceea ce permite efecte speciale în creația textilă și economie de coloranți. Pentru utilizarea c.a. se impun caracteristici riguros controlate și respectate, începînd cu puritatea monomerilor, întrucît prezența impurităților modifică cinetica procesului. Pe plan mondial c.a. sînt cunoscuți și industrializați într-o largă varietate, fiind obținuți atît prin procedeul în suspensie, cît și direct în solventul de filare, utilizînd comonomeri și solvenți diferiți, care, în funcție de condițiile tehnologice specifice, conduc, în final, la rezultate comparabile și corespunzătoare utilizării lor pentru toate variantele tehnologice.

**COPOLIMERII ALTERNANȚI**, sisteme caracterizate prin tendința de alternare a doi monomeri într-o copolimerizare binară și pentru care valoarea produsului constantelor $r_1 \cdot r_2$ se apropie de zero (v. *Copolimerii clorurii de vinil*). Condiția $r_1 \cdot r_2 = 0$ se obține în două cazuri: cînd una din constante este zero sau cînd ambele constante se anulează. În prima situație ($r_1 = 0$), lanțul copolimerului este alcătuit din unități izolate ale monomerului $M_1$, separate prin secvențe ale celuilalt monomer. Lungimea medie a acestor secvențe este mai mare decît unitatea. În cazul al doilea ($r_1 = r_2 = 0$) se formează un copolimer strict alternant. Produsul $r_1 \cdot r_2 = 0$ nu garantează întotdeauna formarea unui copolimer strict alternant. Există mai multe metode de sinteză c.a., care pot fi clasificate în două categorii: prima se referă la adiția alternantă (în cruce) a monomerilor în timpul copolimerizării, cea de a doua la polimerizarea unui intermediar 1:1 sau a unui complex stabil al celor doi monomeri. Prima variantă reține cazurile speciale de copolimerizare pentru care constantele iau valori particulare amintite, iar adiția selectivă este accentuată printr-o serie de factori dintre care se menționează:

1) Combinarea a doi monomeri care prezintă valori *e* diferite, în special semne deosebite, după cum rezultă din relația:

$$r_1 \cdot r_2 = \exp Q - (e_1 - e_2)^2 \qquad (1)$$

unde *e* reprezintă un parametru ce caracterizează polaritatea monomerilor, iar *Q* — parametrul ce ia în considerare factorul de conjugare în monomeri. Cu toate acestea trebuie acordată atenție și termenului *Q*; doi monomeri ce au valori *Q* foarte diferite nu vor da c.a. din cauza deosebirilor de reactivitate. Ca măsură a gradului de alternare s-a propus folosirea fracției diadelor alternante $F_{12} + F_{21}$. Această sumă este dată de:

$$F_{12} + F_{21} = 2/(2 + r_1 u + r_2 u) \qquad (2)$$

în care: $u = [M_1]/[M_2]$. Înlocuind expresiile pentru $r_1$ și $r_2$ din schema $Q-e$ se obține:

$$F_{12} + F_{21} = 2/\{2 + (Q_1/Q_2) \exp [-e_1 (e_1 - e_2)]\, u +$$
$$+ (Q_2/Q_1) \exp [-e_2 (e_2 - e_1)]/u\}. \qquad (3)$$

Ecuația (3) atinge maximul cînd $Q_1$ este egal cu $Q_2$. Fig. 1 prezintă o diagramă cu valorile $Q-e$, în care se disting două serii de monomeri A și B; prima aparține sistemelor neconjugate (clorură de vinil, acetat de vinil), cea de a doua sistemelor conjugate (diene-1,3, stiren, monomeri acrilici). Aceasta din urmă pare a fi cea mai favorabilă copolimerizării alternante, deoarece parametrii $Q$ sînt foarte apropiați, iar polaritățile $e$ deosebite.

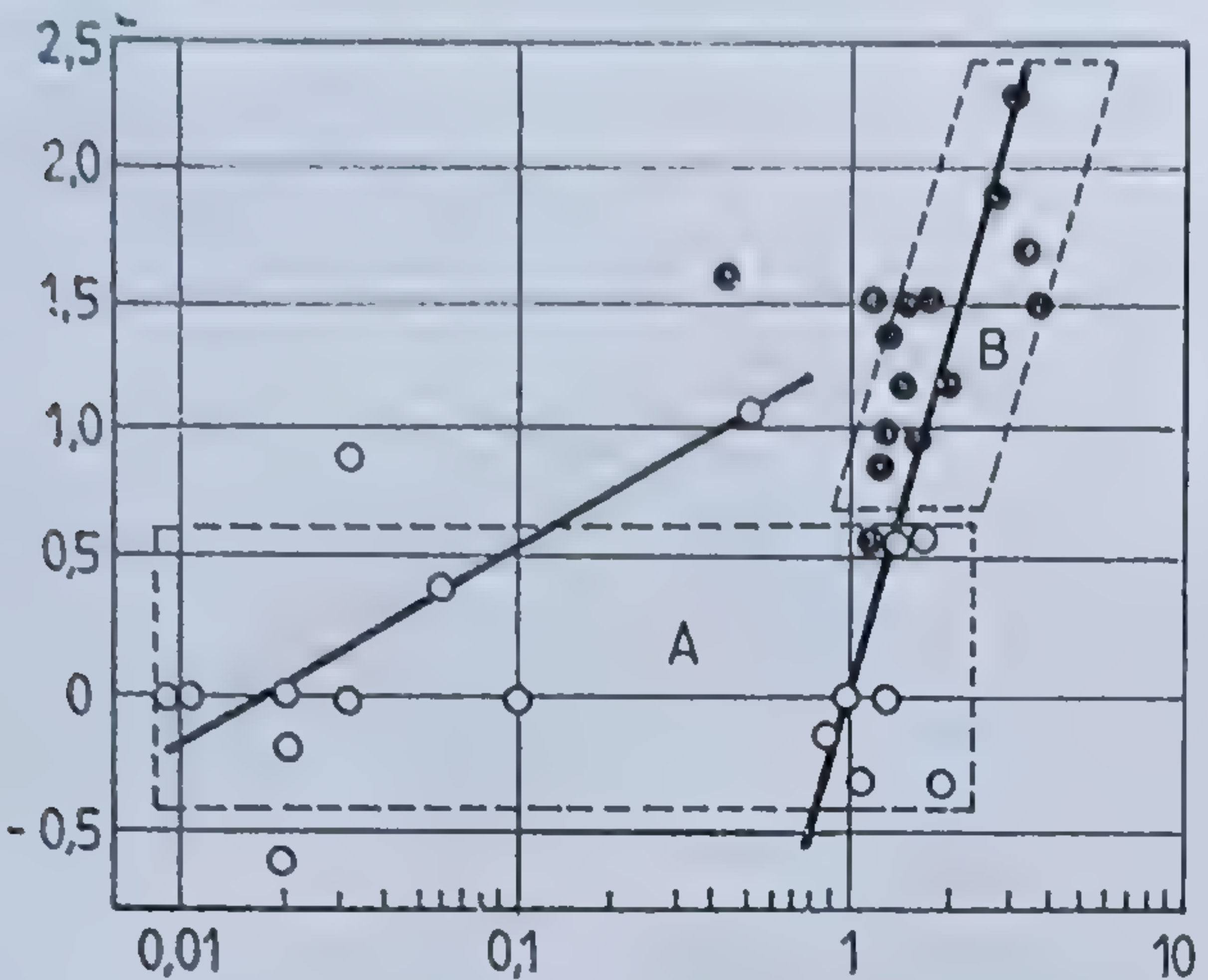
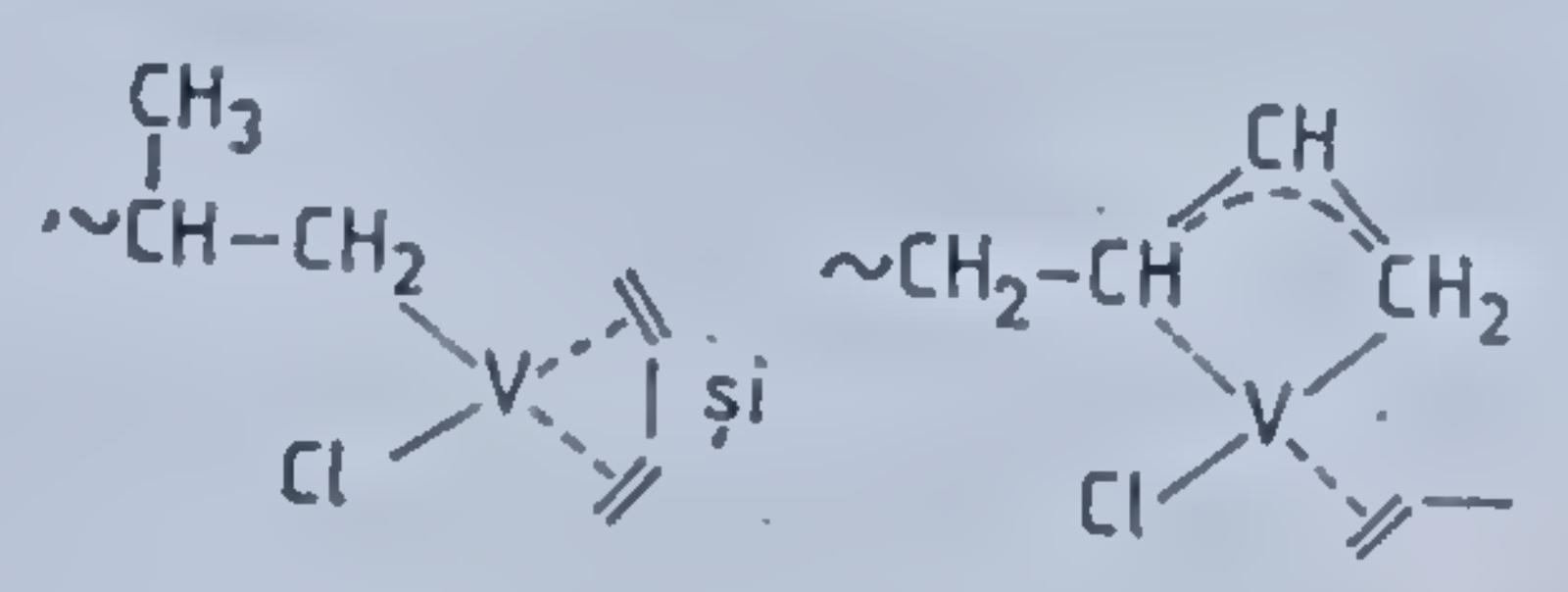


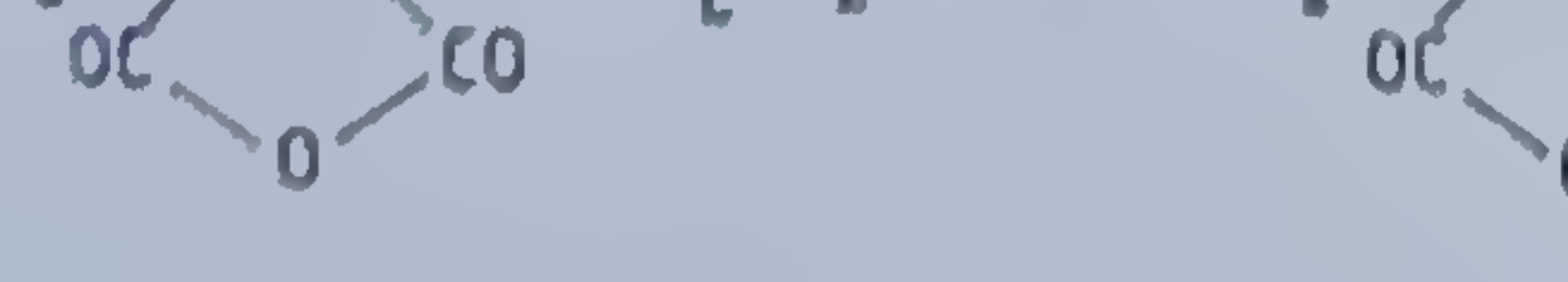
Fig. 1. Domeniul monomerilor propice unei copolimerizări alternante (B) în schema $Q-e$.

2) Un alt factor determinant în alternarea monomerilor îl constituie uneori efectele sterice ce iau naștere între radicalul crescător și monomerul adiționat; de exemplu copolimerizarea ciclopentenei cu etena.

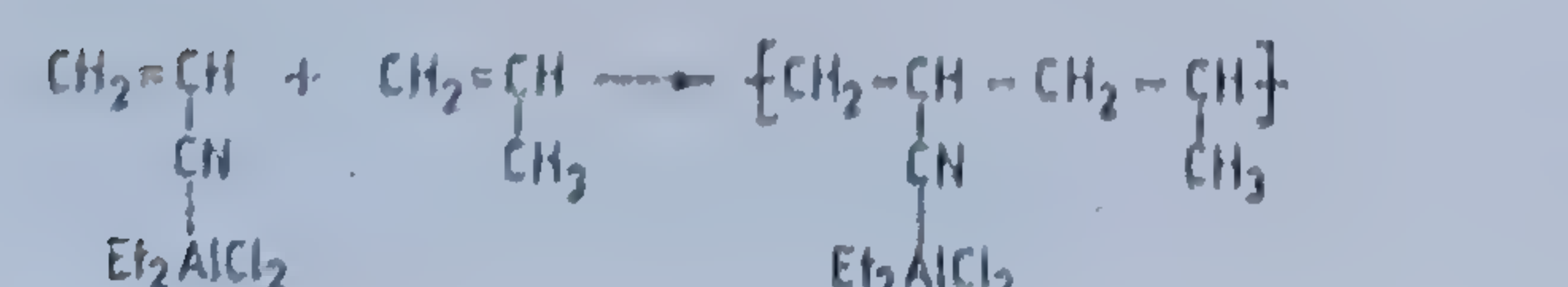
3) Coordinarea alternantă a monomerilor la catalizator reprezintă un factor eficace în dispunerea ordonată a secvențelor de dienă și olefină. Această particularitate o au catalizatorii Ziegler modificați; ei au o cifră de coordinație controlabilă care favorizează coordinarea preferențială a dienei cînd catena crescătoare se termină cu o olefină, în timp ce diena terminală nu permite o coordinare bidentată din cauza complexării structurii $\pi$-alilice terminale:



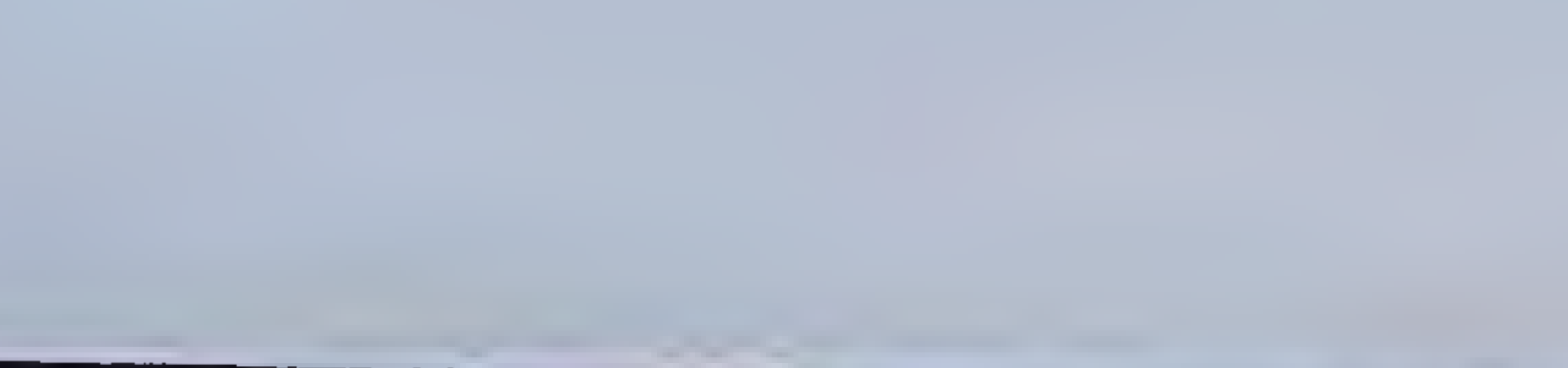
Recent a fost preparat un copolimer echibinar din etenă și acetat de vinil, cu sistemul catalitic $AlEt_3-ZnCl_2-CCl_4$. Conceptul nou privind controlul structurii secvențiale a copolimerilor se referă la copolimerizarea unui monomer complexat sau a unui complex intermediar format din cei doi monomeri. Complecșii cu transfer de sarcină ai unui monomer electronodonor (olefine, diolefine, eter vinilici) cu unul electronoacceptor ($SO_2$, anhidridă maleică, cianură de viniliden) constituie intermediari ce conduc la c.a. Derivații acidului acrilic sînt prea slabi pentru a da un produs secvențat cu o olefină sau diolefină, însă capacitatea sa electronoacceptoare este mult accentuată prin complexare cu un acid Lewis ($BF_3$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $AlEtCl_2$ etc.), care reglează astfel reactivitatea derivatului vinilic în direcția producerii c.a.:



$$CH_2{=}\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} + SO_2 \longrightarrow \left[ CH_2-\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH}-SO_2 \right] \qquad (4)$$

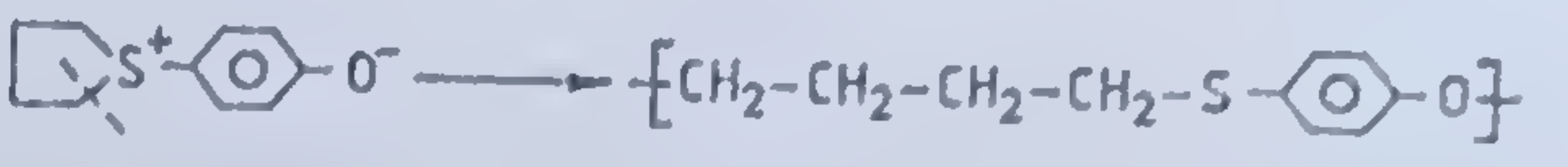


(5)



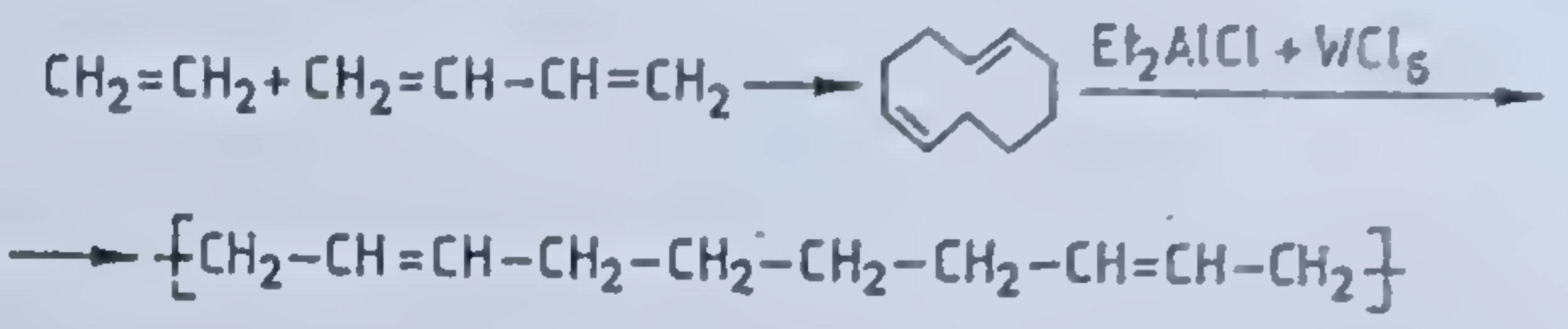
$$\underset{\underset{\underset{Et_2AlCl_2}{|}}{CN}}{\underset{|}{CH_2{=}CH}} + \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH_2{=}CH} \longrightarrow \left[ CH_2-\underset{\underset{\underset{Et_2AlCl_2}{|}}{CN}}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} \right] \qquad (6)$$

Zwitter-ionii formați din doi monomeri constituie intermediari capabili, de asemenea, să dea c.a. De exemplu, tetrametilen sulfoxidul și fenolul dă un Zwitter-ion slab care polimerizează la încălzire:



(7)

Monomerii ciclici compuși la rîndul lor din două unități monomere dau c.a. în prezența unor catalizatori convenabil aleși:



(8)

În tabelul 1 se dau cîteva exemple de c.a. ai anhidridei maleice și caracteristicile lor.

Mecanismul după care se produce alternarea în cazul polimerizării complecșilor cu transfer de sarcină sau în prezența acizilor Lewis nu este bine clarificat. În acest sens au fost propuse următoarele variante:

— în prezența acizilor Lewis alternarea se produce prin: homopolimerizarea complexului de monomeri; accentuarea propagării încrucișate, sau formarea unui complex cu macroradicalul în creștere.

— în absența acizilor pot avea loc: o interacțiune electronică între monomeri (D + A); o interacțiune electronică a polimerului radical cu monomerii; stabilizarea prin rezonanță a stării de tranziție în urma transferului de electron.

Este remarcabil faptul că în prezența acizilor Lewis se produc c.a. independent de compoziția amestecului de plecare. Monomerul în exces poate rămîne în stare nereacționată după ce s-a consumat celălalt. Amorsarea reacției se face prin radicali proveniți din descompunerea inițiatorilor sau prin iradiere cu lumină UV. În absența inițierii are loc o polimerizare spontană dacă halogenurile folosite sînt $ZnCl_2$ sau $AlEt_nX_{3-n}$. Copolimerizarea alternantă în prezența acizilor Lewis este puternic influențată de temperatură. Fiecare combinație are o limită termică pînă la care se produce complexarea, respectiv formarea structurilor alternante. Conducerea reacției la temperaturi superioare determină distrugerea complexului și producerea de copolimeri statistici. C.a. au unele proprietăți diferite de ale celor statistici, unii dintre ei au devenit chiar comercializabili. Astfel, copolimerul secvențat propenă-butadienă constituie un elastomer industrial posedînd următoarele proprietăți: $[\eta]$ (toluen, 30°C) = 2,3—2,4 dl/g; $\overline{M}_n$ = 125 000—140 000, cu o distribuție îngustă a maselor moleculare; $T_v$ = −74°C; $d$ = 0,87—0,88 g/cm³. Are o mare rezistență la încălzire și la acțiunea ozonului datorită nesaturării coborîte. Indicele de abraziune se găsește între cei ai polibutadienei-*cis* și a copolimerului stiren-butadienic obținut în emulsie. Temperatura de vitrifiere, $T_v$, constituie un important criteriu de evaluare a proprietăților unui copolimer. Studiile făcute asupra poli(butadien-co-acrilonitrilului) cu diferite grade de alternare au arătat că $T_v$ scade cu creșterea aranjării ordonate a secvențelor.

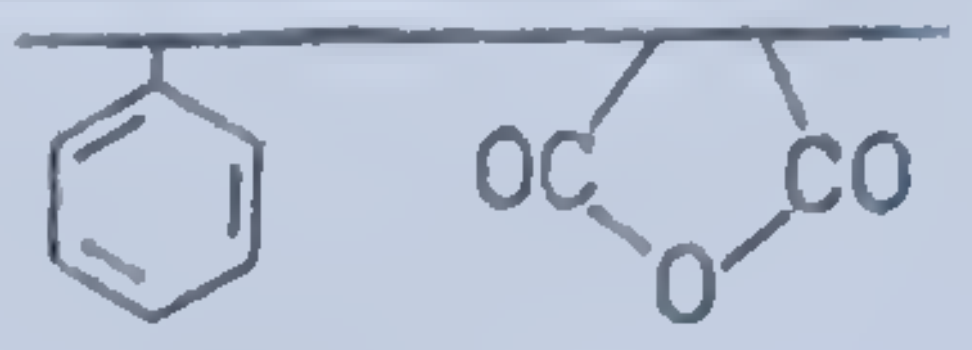
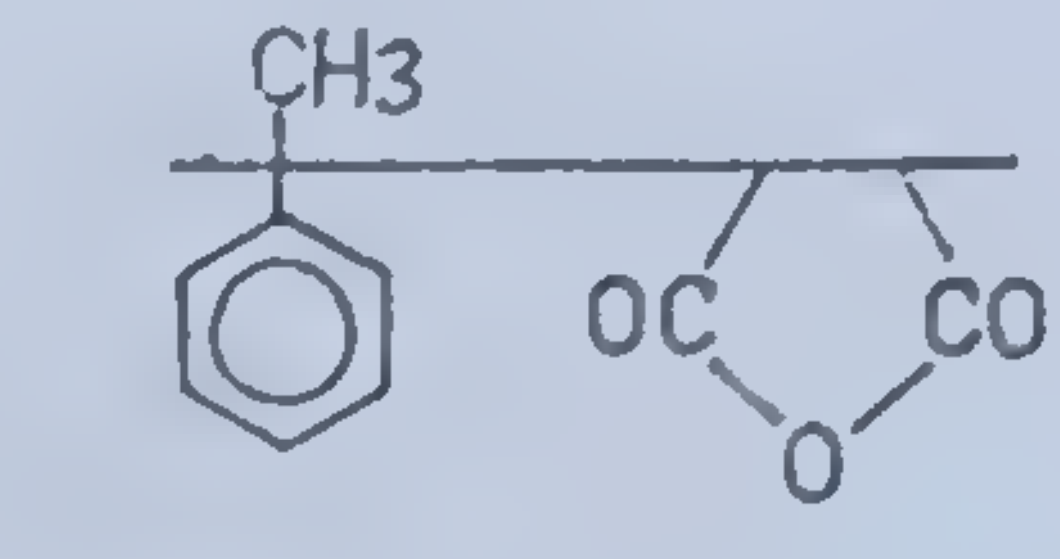
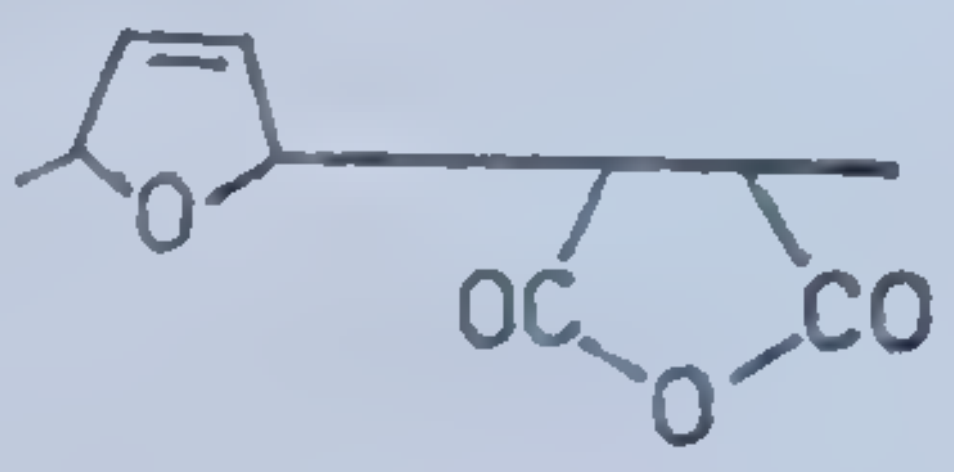
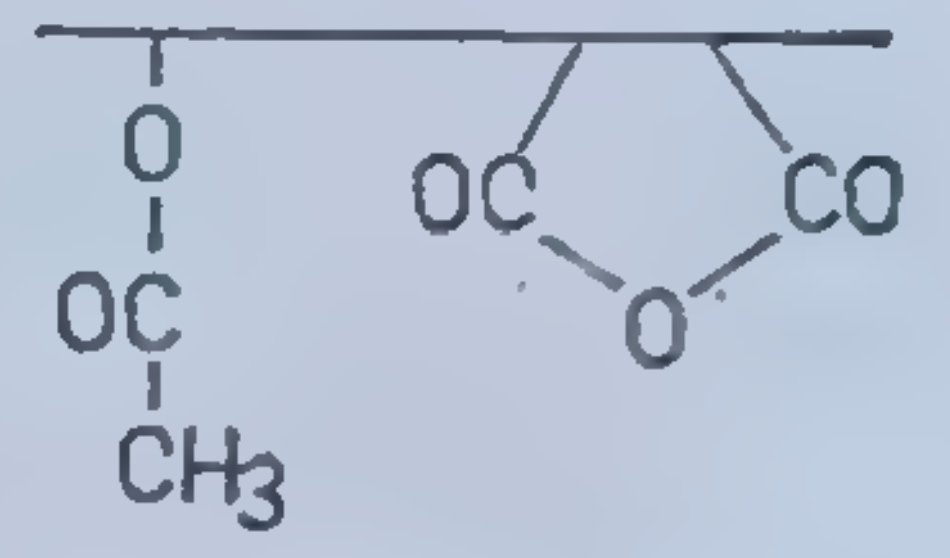
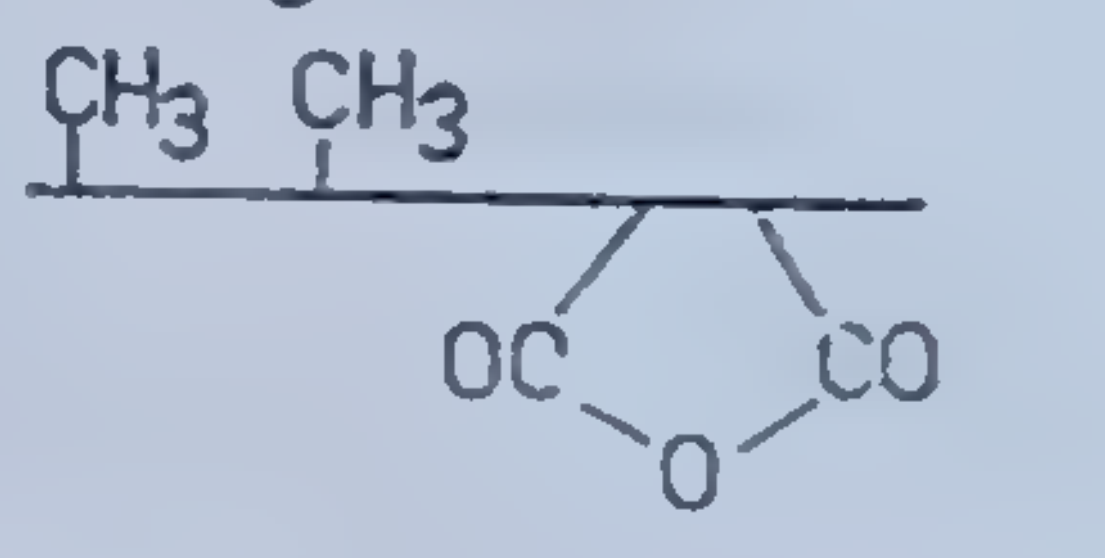
Pentru calculul acestei mărimi s-a propus relația:

$$T = F_{11}T_1 + F_{22}T_2 + F_{12;21}T_{12} \qquad (9)$$

unde: $T_1$, $T_2$ și $T_{12}$ sînt temperaturile de tranziție ale homopolimerilor din monomerul 1, respectiv 2 și a c.a., iar $F_{11}$, $F_{22}$ și $F_{12;21}$ sînt fracțiile diadelor homo- sau alternante din copolimer. Relația (9) a fost verificată pe diferiți c.a. ai

*Tabelul 1*

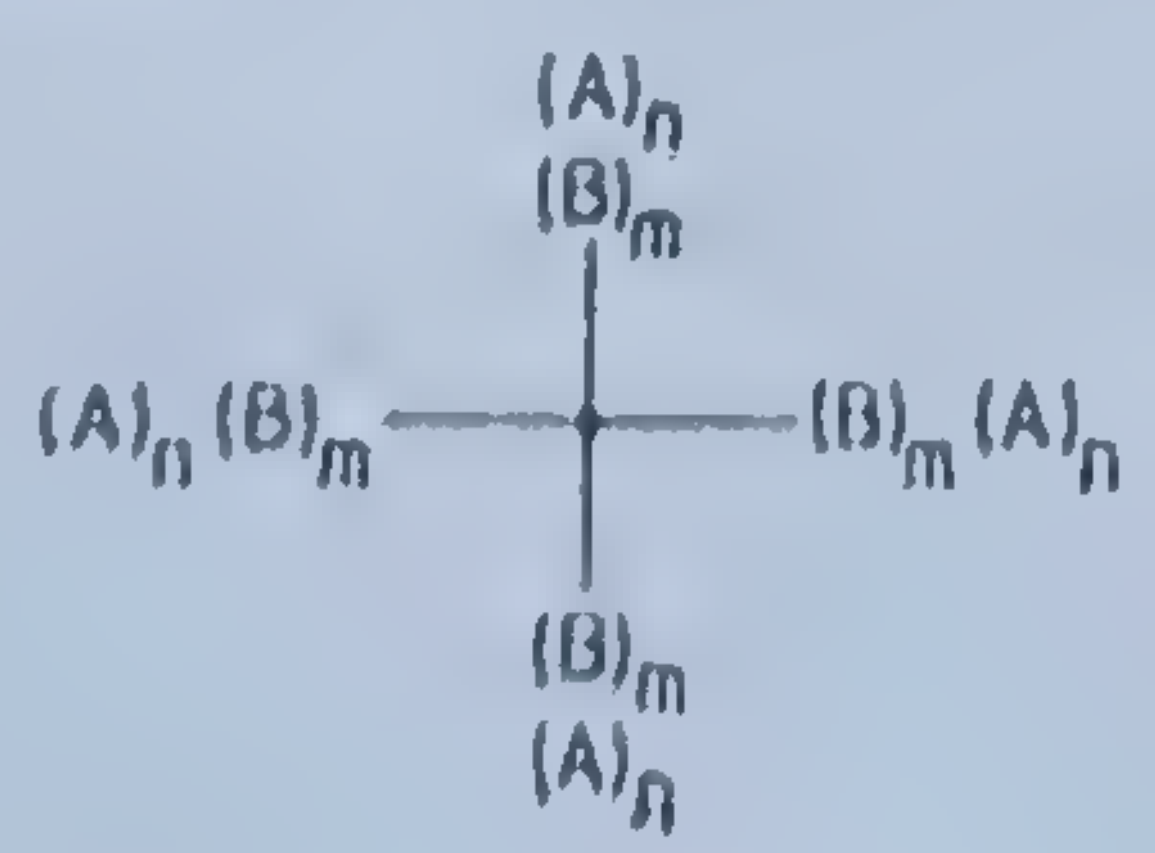
**Copolimeri alternanţi cu anhidrida maleică**

| Monomerul | Condiţii de polimerizare | Identificarea complexului | Proprietatea polimerului | Structura |
|---|---|---|---|---|
| Stiren | 80°C, POB<br>70°C, AIBN | UV | $M_n = 10\,000$ |  |
| α-Metil-stiren | 80°C, în decalină<br>AIBN | UV şi RMN | $T_t = 210°C$ |  |
| Furan | 70°C, în benzen | UV şi RMN | $[\eta] \leqslant 0{,}12$ dl/g |  |
| Acetat de vinil | — | UV şi RMN | — |  |
| *cis*-Butenă-2 | ~60°C<br>AIBN, POB | — | $\eta_{red} = 0{,}1 \sim 0{,}25$<br>$C = 0{,}2$ g/dl |  |

acrilonitrilului, acrilatului de metil sau metacrilatului de metil cu stirenul, clorura de vinil sau α-metilstirenul. Cu puţine excepţii, cristalizarea unui c.a. este greu de realizat, chiar dacă el deţine un grad foarte ridicat de alternare. Motivul îl constituie faptul că ordonarea într-o reţea cristalină este asociată atît cu regularitatea secvenţială, cît şi cu stereotacticitatea, al cărei control se face mult mai greu. Produsele în care trei sau mai mulţi monomeri apar într-o ordine definită se obţin indirect, prin modificarea chimică a copolimerilor obişnuiţi. Astfel, hidrogenarea copolimerului secvenţat butadienă-metacrilat de metil conduce la un produs 2 : 1 ordonat în care unităţile ce se repetă sînt etenă-etenă-metacrilat de metil. Polimerul este parţial cristalin şi rezistent.

*Bibl. :* Hirai, H., *Macromol. Rev.*, *11*, 47 (1976) ; Furukawa, J. şi Kabayashi, E., *Rubber Chem. Technol.*, *51*, 3, 600 (1978) ; Georgiev, G. S., *J. Macromol. Sci. Chem.*, *A 12*, (8), 1175 (1978) ; Kim, L. F., ş.a. *J. Macromol. Sci.*, *Chem.*, *A 12*, (8), 1197 (1978) ; Hirokova, M., *Purre Appl. Chem.*, *53*, 681 (1981).

**COPOLIMERII, BLOC —**, copolimeri în care o secvenţă lungă formată din unităţile structurale ale uneia din comonomeri (A) este urmată de o altă secvenţă lungă constituită din unităţile structurale ale celuilalt comonomer (B), după formula AAAAABBBBB sau $(A)_n(B)_m$. Secvenţele (sau blocurile) pot alterna de un anumit număr de ori în cadrul unei macromolecule (*Copolimeri secvenţiali*). Astfel, bloc-copolimerul avînd formula $(A)_n(B)_m$ se numeşte dibloc-copolimer, iar unul cu formula generală $(A)_n(B)_m(A)_n$ — tribloc-copolimer. După aranjamentul spaţial al blocurilor, bloc-copolimerii pot fi *liniari*, ca cei menţionaţi anterior, sau *stelaţi*, ca de exemplu : care este un bloc-copolimer *stelat* cu patru braţe. Bloc-copolimerii se deosebesc de ceilalţi copolimeri prin prefixul *bloc*, prima secvenţă de polimer nominalizată fiind aceea care a fost preparată prima, de exemplu poli(stiren-*b*-butadienă).



**Proprietăţi.** *Bloc-copolimerii omogeni* prezintă o miscibilitate considerabilă a blocurilor, ceea ce conduce la o morfologie cu o singură fază şi, prin urmare, la proprietăţi fizice similare cu cele ale copolimerilor statistici. Astfel, proprietăţile fizice ale bloc-copolimerilor omogeni sînt intermediare între cele ale homopolimerilor respectivi. Acest tip de bloc-copolimer poate rezulta în cazurile în care blocurile au masă moleculară scăzută, sau pentru blocuri termodinamic compatibile (poli(stiren-*b*-α-metilstiren)), ori ca urmare a unor interacţii specifice de tipul legăturilor de hidrogen. *Bloc-copolimerii heterogeni* sînt mult mai importanţi din punct de vedere teoretic şi practic. În aceşti bloc-copolimeri blocurile sînt practic nemiscibile, formînd domenii ale uneia dintre componente dispersate în matricea polimeră a componentei majoritare. Proprietăţile bloc-copolimerilor heterogeni se apropie de suma proprietăţilor componentelor individuale în loc să fie o mediere a proprietăţilor homopolimerilor respectivi. De exemplu, în timp ce copolimerul statistic al butadienei cu stirenul are o singură temperatură de tranziţie vitroasă ($T_g$), a cărei valoare este în funcţie de compoziţie, bloc-copolimerii prezintă temperaturi $T_g$ diferite pentru ambele blocuri constituente, respectiv cca −90°C pentru blocul polibutadienic şi cca +90°C pentru blocul polistirenic. Dacă blocurile bloc-copolimerilor sînt solubile în solvenţi diferiţi, acestea pot avea acţiune superficial activă. Deoarece dimensiunile domeniilor din bloc-copolimeri sînt mult mai mici decît în amestecurile fizice de polimeri, bloc-copolimerii, spre deosebire de acestea din urmă, sînt transparenţi, chiar dacă indicii de refracţie ai celor două componente sînt considerabil diferiţi. Proprietăţile bloc-copolimerilor diferă nu numai de cele ale homopolimerilor, copolimerilor statistici şi ale amestecurilor fizice de polimeri, dar aceste proprietăţi diferă în funcţie de modul de aranjare a blocurilor. Pentru exemplificare, în tabelul 1 se prezintă proprietăţile unor bloc-copolimeri butadien-stirenici cu conţinut ridicat de stiren, cu aranjament diferit al blocurilor.

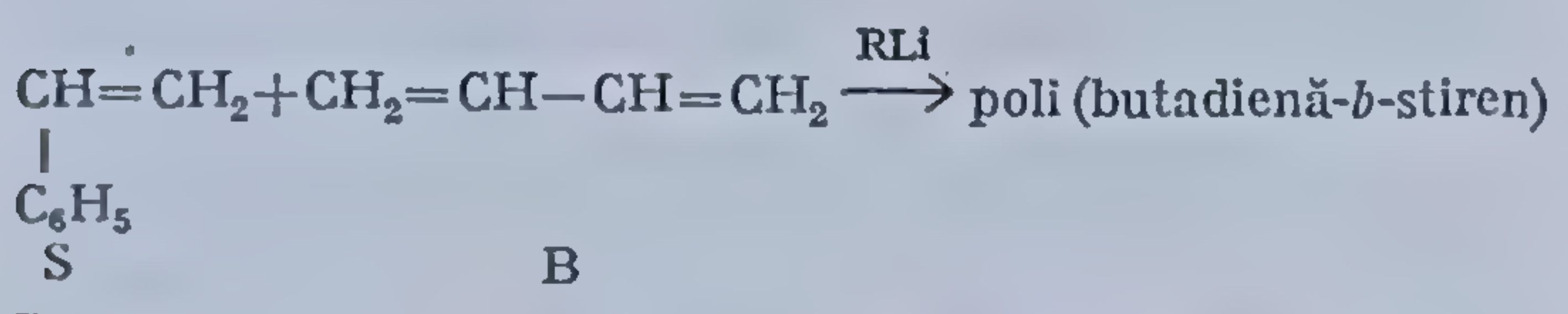
*Tabelul 1*

**Proprietățile unor bloc-copolimeri cu conținut ridicat de stiren**

| Polimerul | S/B raport molar | Alungire la rupere % | Transmitanța luminii | Rezistență la șoc Charpy, J · m⁻¹ | Temperatură de înmuiere °C |
|---|---|---|---|---|---|
| S | 100/0 | 7 | 90 | 20,6 | 97 |
| SB | 60/40 | 2 | 62 | 24,5 | 83 |
| SBS | 60/40 | 70 | 71 | 43,2 | 67 |
| BSB | 60/40 | 2 | 51 | 23,5 | 78 |
| SBSB | 60/40 | 23 | 70 | 30,4 | 55 |
| Amestec fizic polibutadienă-polistiren | 60/40 | 2 | 0 | 4,9 | |

*Notă:* S = stiren
B = butadienă

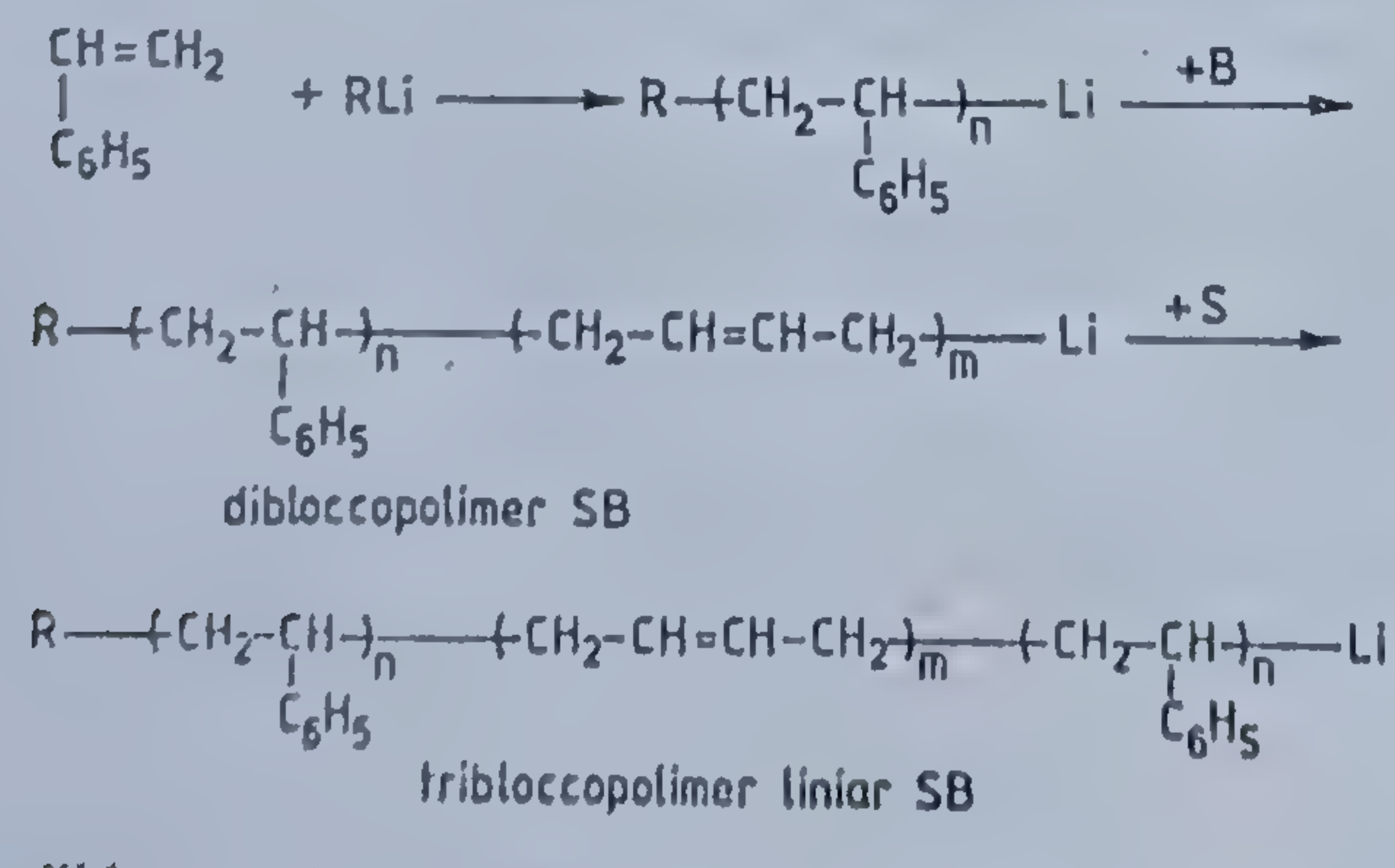
**Metode de obținere.** Se prezintă numai metodele de sinteză a bloc-copolimerilor care au importanță practică. Bloc-copolimerii butadien-stirenici se pot obține prin *copolimerizarea anionică* a amestecului de comonomeri, datorită diferențelor mari a rapoartelor de reactivitate ($M_1$ = stiren, $M_2$ = butadienă, în hidrocarburi la 25°C, $r_1 = 0{,}1$, $r_2 = 12{,}5$); primul monomer care polimerizează este butadiena, iar după consumarea practic totală a acesteia polimerizează stirenul. Drept catalizator se utilizează compuși organo-litici ca *n*-butil-litiu, *sec*-butil-litiu etc.:



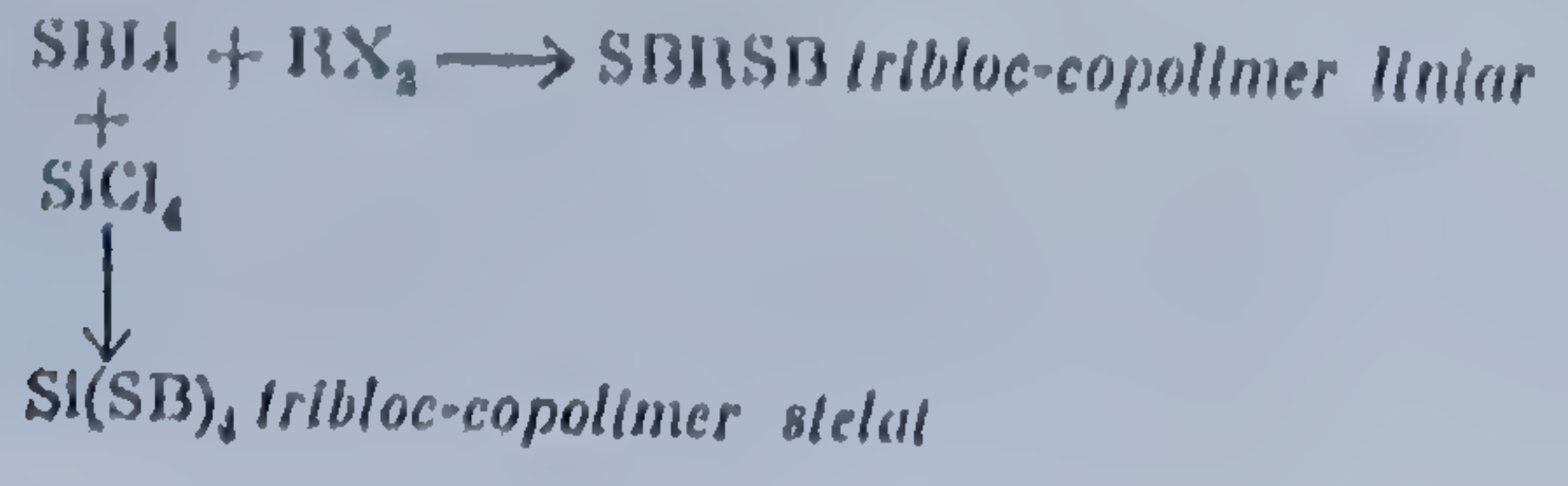
$$\underset{\underset{S}{C_6H_5}}{\overset{}{CH}}=CH_2+\underset{B}{CH_2=CH-CH=CH_2}\xrightarrow{RLi}\text{poli (butadienă-}b\text{-stiren)}$$

Bloc-copolimerul rezultat prezintă între cele două blocuri o zonă de tranziție în care unitățile B și S sînt aranjate statistic.

*Dibloc-copolimerii* și *tribloc-copolimerii* butadien-stirenici se pot obține și prin *polimerizare anionică secvențială:*



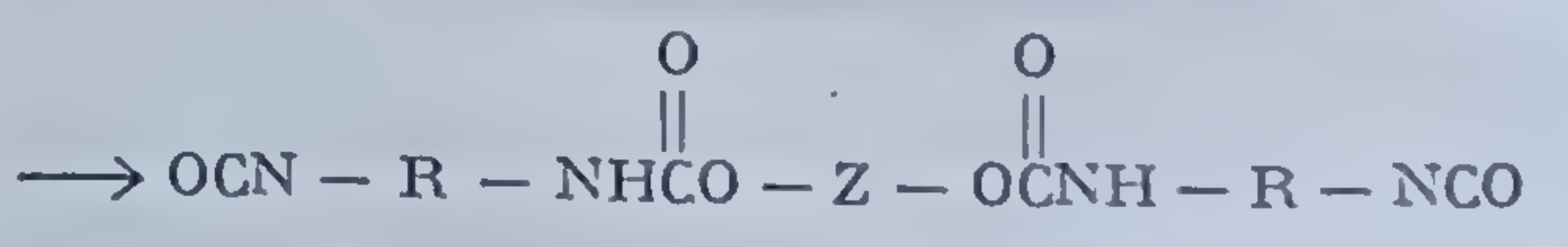
Din dibloc-copolimerii SB „vii" se pot obține tribloc-copolimeri butadien-stirenici liniari sau stelați prin *reacții de cuplare* ale acestora cu compuși di- sau polifuncționali (de exemplu $SiCl_4$):



$$SBLi+RX_2\longrightarrow SBRSB\ \textit{tribloc-copolimer liniar}$$
$$SBLi+SiCl_4\longrightarrow Si(SB)_4\ \textit{tribloc-copolimer stelat}$$

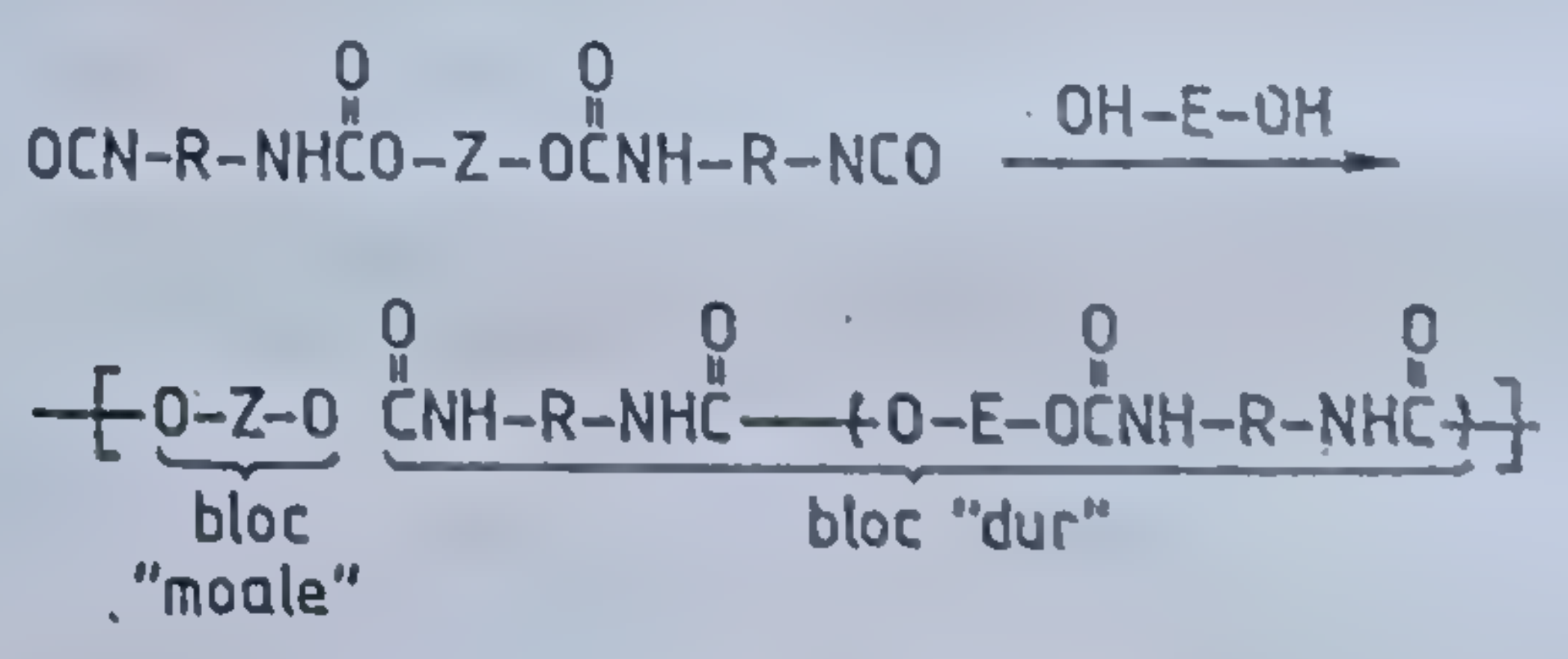
Bloc-copolimerii preparați prin *poliadiție* se obțin dintr-un *prepolimer* tip diol (OH—Z—OH), la capetele căruia se atașează grupe terminale izocianat prin reacție cu diizocianat:

$$OH-Z-OH+OCN-R-NCO\longrightarrow$$

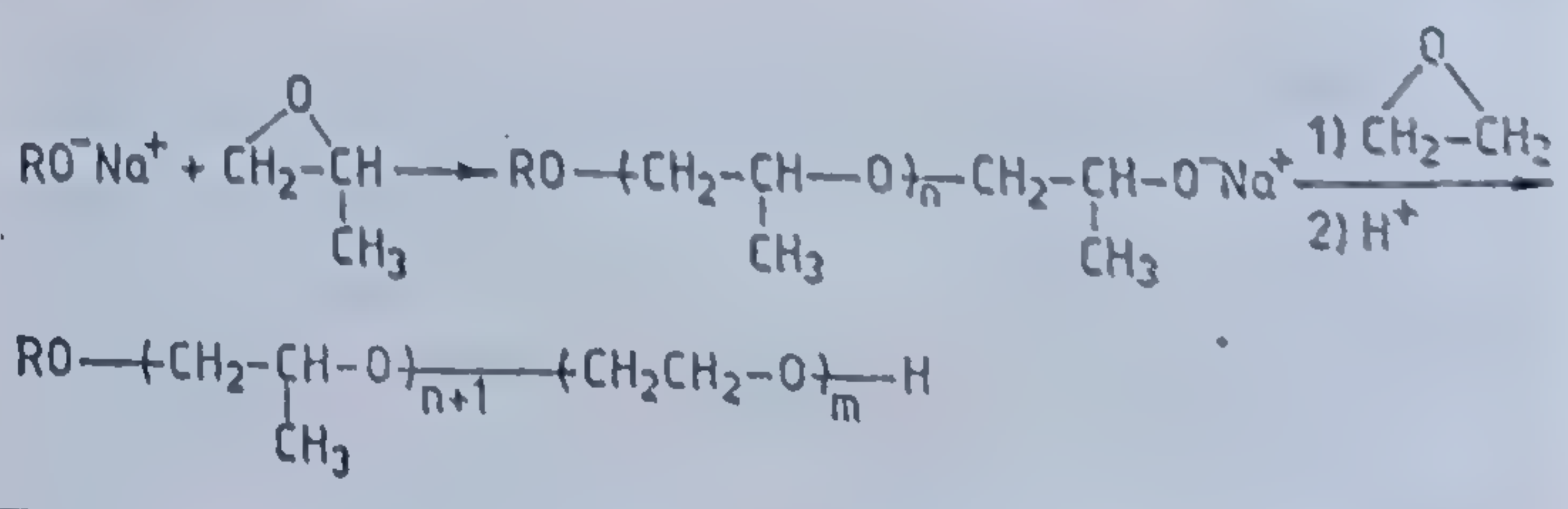


$$\longrightarrow OCN-R-NH\overset{\overset{O}{\|}}{C}O-Z-O\overset{\overset{O}{\|}}{C}NH-R-NCO$$

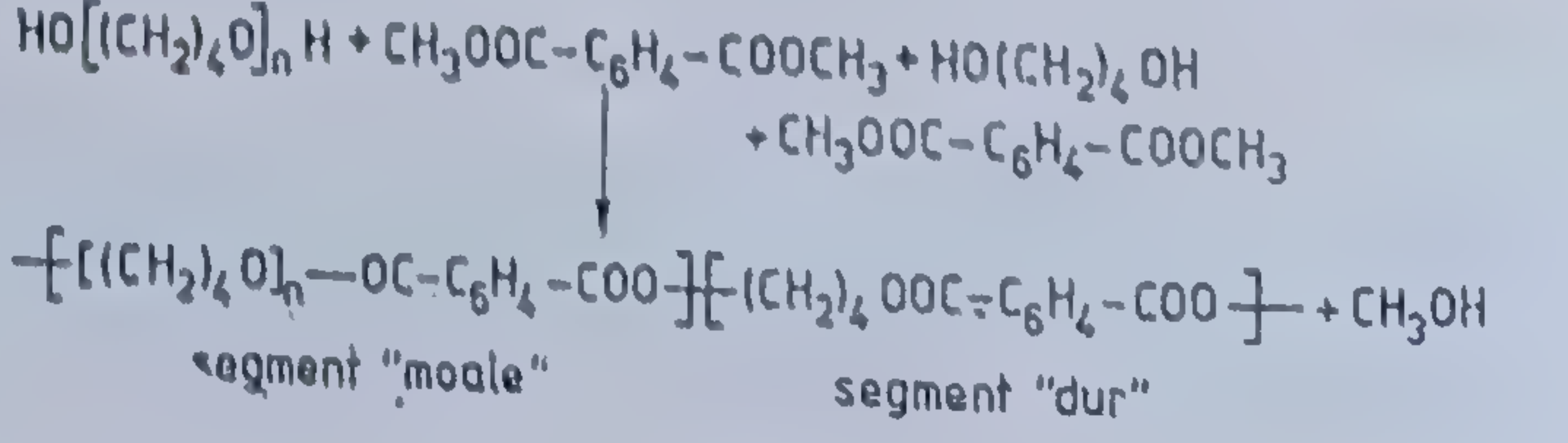
apoi, prin reacție cu un diol cu masă moleculară mică (OH—E—OH) se obține un așa-numit *bloc-copolimer secvențial*, conținînd blocuri poliuretanice „dure" și blocuri—O—Z—O— „moi":



Bloc-copolimerii polieterici se obțin prin reacții de deschidere de ciclu a oxiranilor:



Bloc-copolimerii poliester-polieterici de tip Hytrel se obțin prin transesterificarea dimetiltereftalatului cu un amestec format din 1,4-butandiol și un polieter terminat cu grupe OH (politetrametilen-eter-glicol rezultat prin polimerizarea cationică a tetrahidrofuranului):



**Reprezentanți mai importanți.** Bloc-copolimerii au o importanță practică deosebită datorită relației structură-proprietăți unice. În funcție de domeniile de utilizare, bloc-copolimerii sînt cunoscuți ca *elastomeri termoplastici*, *fibre elastomerice*, *rășini termoplastice* ranforsante și *agenți tensioactivi*. *Elastomerii termoplastici* (ETP) (v. și *Cauciucuri termoplastice*) sînt bloc-copolimeri în care blocurile termoplastice (A) și blocurile elastice (B) au un aranjament de tip $(AB)_nX$ sau $-(AB)_n$. Dibloc-copolimerii nu sînt elastomeri termoplastici. Blocurile termoplastice „dure" A pot fi în stare vitroasă (de exemplu polistiren) sau cristalină (de exemplu poliester, poliuretan); blocul „moale" trebuie să fie elastic (de exemplu polibutadienă, poliizopren). Cînd segmentele „dure" sînt incompatibile cu segmentele „moi", domeniile formate din blocurile plastomere acționează ca puncte de reticulare fizică pentru matricea elastomeră. Spre deosebire de cauciucurile reticulate chimic, reticularea fizică este reversibilă termic. Dacă polimerul este încălzit peste temperatura de tranziție vitroasă $T_g$ (sau $T_m$) a blocurilor „dure", acestea se înmoaie, iar elastomerul poate fi prelucrat ca un plastomer. În tabelul 2 sînt prezentați unii bloc-copolimeri ETP de importanță comercială. În tabelul 3 se compară proprietățile diferiților bloc-copolimeri ETP din punctul de vedere al avantajelor pe care le prezintă.

*Tabelul 2*

**Bloc-copolimeri ETP de importanță comercială**

| Comonomeri | Aranjarea blocurilor | Denumiri comerciale mai importante |
|---|---|---|
| Stiren-dienă (Stiren-dienă hidrogenat) | ABA, $(AB)_nX$ | Kraton (Shell)<br>Solprene (Phillips)<br>Eltar (R. S. România) |
| Uretan-ester (eter) | $-(AB)_n-$ | Estan (B. F. Goodrich)<br>Texin (Mobay) |
| Ester-eter | $-(AB)_n-$ | Hytrel (DuPont) |

*Tabelul 3*

**Proprietățile bloc-copolimerilor ETP**

| Proprietate | Stiren-dienă | Stiren-dienă hidrogenat | Ester-eter | Uretan-ester |
|---|---|---|---|---|
| Rezistență la tracțiune | | | + | + |
| Elasticitate | + | + | | |
| Rezistență la temperaturi ridicate | | | + | + |
| Rezistență la temperaturi scăzute | + | + | | |
| Stabilitate la îmbătrînire | | + | | |
| Stabilitate hidrolitică | + | + | | |
| Rezistență la uleiuri | | | + | + |
| Proprietăți electrice | + | + | | |
| Rezistență la abraziune | | | | + |
| Prelucrabilitate în topitură | | | + | |
| Preț | + | | | |

*Notă:* Prin semnul + s-au notat proprietățile deosebite pentru ETP respectiv

Proprietățile și prețurile bloc-copolimerilor ETP influențează în mare măsură domeniile lor de utilizare. Astfel, bloc-copolimerii butadien-stirenici (v. și *Copolimerii butadienei*), relativ ieftini, se utilizează pentru tălpi de încălțăminte, pentru confecționarea articolelor tehnice prin injecție sau extrudere (membrane de izolare pentru automobile, amortizoare de șoc, articole casnice, jucării etc.), ca modificatori pentru plastomeri în scopul îmbunătățirii unor proprietăți mecanice (în special rezistența la șoc), ca adezivi și ca aditivi pentru bitumuri. ETP poliuretanici se utilizează pe scară largă pentru acoperiri și pentru confecționarea articolelor tehnice prin injecție sau extrudere (părți exterioare pentru automobile, cuplaje, garnituri de etanșare).

*Fibrele elastomere* (Spandex) reprezintă un alt domeniu important de utilizare a bloc-copolimerilor uretanici secvențiali, avînd aranjamentul blocurilor „dure" A (uretan sau uretan-ureo-) și „moi" B (poliester sau polieter) de tipul $-(AB)_n-$. Acestea se utilizează în special pentru confecționarea tricotajelor, a ciorapilor și a stofelor de mobilă. ETP copoliester-eteri sînt relativ scumpi, dar au performanțe ridicate. Aceștia se utilizează în special pentru izolarea cablurilor, pentru obținerea articolelor tehnice prin injecție și a furtunurilor pentru presiuni ridicate. Unii bloc-copolimeri și-au găsit aplicare ca agenți tensioactivi. De exemplu, bloc-copolimerii de tip AB sau ABA, în care un bloc este hidrofil și unul hidrofob se utilizează pentru emulsionarea substanțelor apoase și neapoase și pentru umectarea suprafeței materialelor. Un exemplu de astfel de agent tensioactiv este poli(propilenoxid-*b*-etilenoxid) (Pluronic, BASF Wyandotte Co.).

*Bibl.:* West, J. C., Cooper, S. L., *Science and Technology of Rubber*, ed. Eirich, F. R., Academic Press, New York, 1978, p. 531; Brydson, J. A., *Rubber Chemistry*, Applied Science Publ., London, 1978; Dreyfuss, P., Fetters, L. J., Hansen, D. R., *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 728 (1980); Ceaușescu, Elena, *Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Ceaușescu, Elena, *Cercetări în chimia și tehnologia polimerilor*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1983; Mistrali, F., Proni, A., *Developments in Rubber Technology*, ed. Whelan, A. și Lee, K. S., Applied Science Publ., London, 1982, p. 52; Folkes, M. J. (ed.), *Processing, Structure and Properties of Block-Copolymers*, Elsevier Applied Science Publ., London, 1985.

**COPOLIMERII BUTADIENEI,** copolimeri în care monomerul principal este butadiena.

**C.B.** *CU STIRENUL.* Din categoria acestor copolimeri, de importanță practică sînt copolimerii statistici, bloc-copolimerii și copolimerii grefați.

**C.B. cu stiren statistici** sînt cunoscuți sub denumirea de cauciucuri butadien-stirenice (SBR) (v. *Cauciuc butadien-stirenic*) și au ponderea cea mai mare în fabricația **c.b.** Se obțin prin polimerizare în emulsie (v. *Polimerizare*), prin procedeele la cald și la rece.

*Polimerizarea la cald.* Procedeul este exemplificat prin următoarea receptură standard de polimerizare (în părți de greutate); butadienă 75, stiren 25, *n*-dodecilmercaptan 0,5, persulfat de potasiu 0,3, fulgi de săpun 5,0, apă 180. Dodecilmercaptanul are dublul rol de furnizor de radicali liberi, prin reacția cu persulfatul de potasiu, și de agent de transfer (regulator) de catenă, limitînd masa moleculară a polimerului rezultat. Schema de reacție după care are loc obținerea SBR la cald este următoarea:

*Inițiere:* $K_2S_2O_8 + 2\,RSH \rightarrow 2\,KHSO_4 + 2\,RS\cdot$

$RS\cdot + M \rightarrow RSM\cdot$

*Propagare:* $RSM\cdot + n\,M \rightarrow RSM_n\cdot$

*Terminare:* $RSM_n\cdot + RSH \rightarrow RSM_nH + RS\cdot$
(prin transfer)

unde cu M s-au notat cei doi comonomeri. Reacţia are loc la 50°C: la această temperatură rapoartele de reactivitate (v. *Copolimerizare*) sînt $r_1 = 1{,}4$ şi $r_2 = 0{,}5$, primul monomer fiind butadiena; conversia creşte cu 5—6% pe oră. Polimerizarea se întrerupe la o conversie de 60—75% (la conversii mai mari se obţin polimeri cu proprietăţi fizice inferioare, probabil datorită reticulărilor din particulele de latex) cu un agent de stopare (de exemplu hidrochinonă), care reacţionează rapid cu radicalii liberi şi cu agenţii de oxidare, distrugînd restul de iniţiator, precum şi macroradicalii, prevenind astfel reacţiile secundare de reticulare. Monomerii nereacţionaţi se îndepărtează din polimer prin distilare atmosferică şi în vid (butadiena), urmată de stripare cu abur în vid (stirenul). După stabilizare cu o dispersie de antioxidant (de exemplu *N*-fenil-β-naftilamină) şi extindere cu ulei (după caz), cauciucul din latex se coagulează cu acid sulfuric diluat sau sulfat de aluminiu, apoi bucăţile de cauciuc se spală, se usucă şi se balotează. Schema tehnologică de obţinere a SBR se prezintă în fig. 1 (pentru procedeul la rece se mai adaugă un activator — un agent auxiliar de iniţiere).

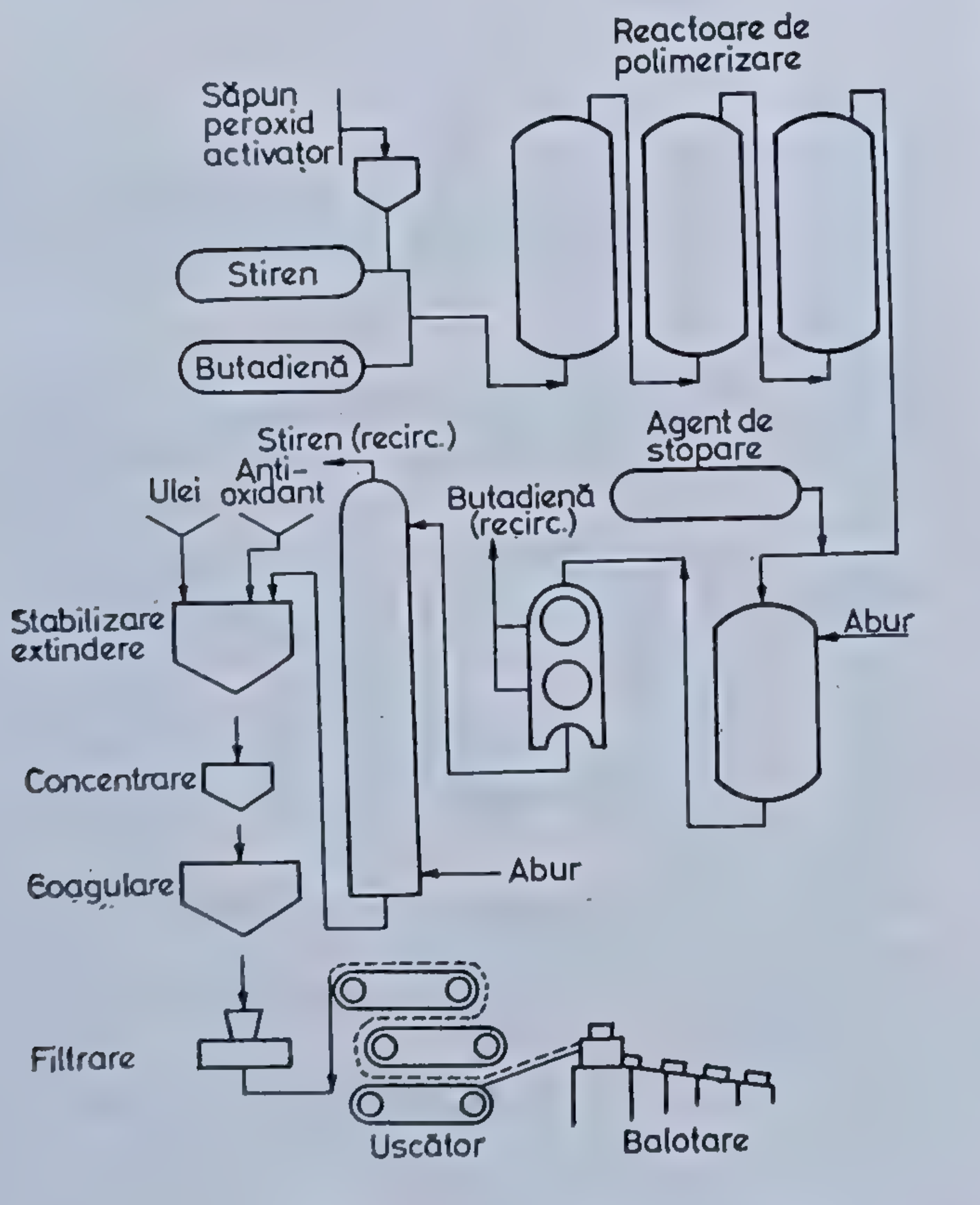

Reactoare de polimerizare
Săpun peroxid activator
Stiren
Butadienă
Stiren (recirc.)
Agent de stopare
Ulei
Anti-oxidant
Butadienă (recirc.)
Stabilizare extindere
Abur
Concentrare
Coagulare
Abur
Filtrare
Uscător
Balotare

Fig. 1. Schema tehnologică a instalaţiei de obţinere a cauciucului butadien-stirenic.

*Polimerizarea la rece.* Prin acest procedeu se obţine un SBR cu proprietăţi mecanice superioare. Reacţia are loc la 5°C şi în 12—15 h se atinge o conversie în polimer de 60%. O receptură tipică este următoarea (în părţi de greutate): butadienă 72, stiren 28, apă 180, săpun 4,0, *t*-dodecilmercaptan 0,2, hidroperoxid de *p*-mentan 0,08, fosfat trisodic ($Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$) 0,50, sulfat feros ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,03, hidroximetansulfinat (rongalită) 0,08 şi sarea trisodică a acidului etilendiaminotetraacetic (EDTA) 0,05. Mercaptanul şi săpunul au acelaşi rol ca în cazul polimerizării la cald. Principala diferenţă între cele două procedee constă în sistemele de iniţiere utilizate. Rolul EDTA este de a complexa ionul feros, limitînd astfel concentraţia de ion liber, care reacţionează cu hidroperoxidul (reacţie redox) conform schemei:

$$ROOH + Fe^{2+} \rightarrow RO\cdot + HO^- + Fe^{3+}$$

Radicalul RO· reacţionează cu monomerii, propagarea desfăşurîndu-se ca la polimerizarea la cald. Reacţia dintre hidroperoxid şi $Fe^{2+}$ este foarte rapidă chiar la 0°C. Rongalita are rolul de a reduce din nou ionul $Fe^{3+}$ la $Fe^{2+}$. Această reducere are loc şi prin reacţia dintre $Fe^{3+}$ şi hidroperoxid:

$$ROOH + Fe^{3+} \rightarrow ROO\cdot + Fe^{2+} + H^+$$

însă radicalul rezultat nu iniţiază polimerizarea. Procedeul permite obţinerea unui cauciuc butadien-stirenic cu masă moleculară ridicată, fără gel, cu viscozitatea Mooney mare (cca 100), care poate fi extins cu uleiuri minerale ieftine, rezultînd cauciucuri cu proprietăţi mecanice avantajoase, la preţuri de cost reduse. Microstructura polibutadienei din cauciucurile obţinute prin cele două procedee este următoarea: temperatura de polimerizare 5°C: *cis*-1,4: 7,7%, *trans*-1,4: 71,5%, vinil: 20,8%; temperatura de polimerizare 50°C: *cis*-1,4: 14,8%, *trans*-1,4: 62,0%, vinil 23,2%. Efectul temperaturii asupra microstructurii polibutadienei este minor şi nu influenţează semnificativ proprietăţile cauciucului. SBR se foloseşte în proporţie de 5—10% sub formă de latex, în rest se utilizează ca elastomer solid, în principal în industria de anvelope. SBR poate fi obţinut şi prin polimerizare anionică cu catalizatori pe bază de litiu modificaţi, în soluţie. Denumiri comerciale mai importante: CAROM, R. S. România; SKS, URSS; Asadene, Asahi; Buna Huels, Bunawerke Huels; FR-S, Stereon, Firestone Goodrite, BFGoodrich; Buna-S, R. D. Germană: Solprene, Phillips; Cariflex S, Shell.

**Bloc-copolimerii butadienei cu stirenul.** Se obţin prin polimerizare în soluţie, folosind catalizatori pe bază de litiu (v. şi *Copolimerii, bloc-*) schema tehnologică generală fiind cea din fig. 2.

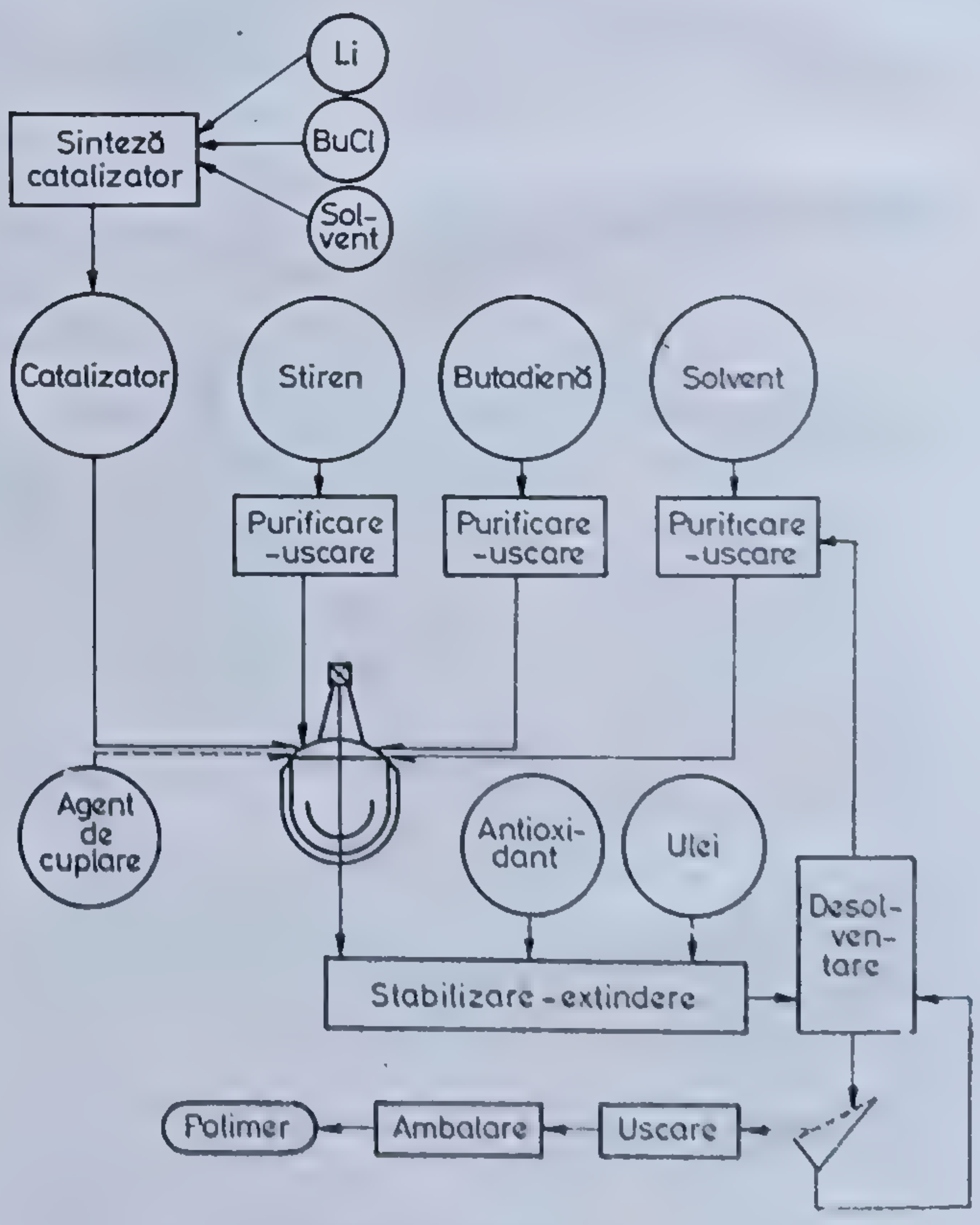

Li
Sinteză catalizator
BuCl
Sol-vent
Catalizator
Stiren
Butadienă
Solvent
Purificare -uscare
Purificare -uscare
Purificare -uscare
Agent de cuplare
Antioxi-dant
Ulei
Desol-ven-tare
Stabilizare - extindere
Polimer
Ambalare
Uscare

Fig. 2. Fluxul tehnologic de principiu al unei instalaţii pentru sinteza bloc-copolimerilor butadien-stirenici prin mecanism anionic.

*Dibloc-copolimerii butadienei cu stirenul* (*BS*). BS cu cca 25% stiren obținuți prin copolimerizarea amestecului de monomeri în mediu de hidrocarburi au o structură parțial bloc, tranziția dintre blocul elastomeric și cel plastomeric fiind treptată. Întrucît nu formează o rețea elastică prin reticulare fizică, necesită vulcanizare. Se utilizează, singuri sau în amestec cu alți elastomeri cu care covulcanizează, la confecționarea articolelor extruse sau calandrate, deoarece prezintă avantajul unei contracții reduse și al unei suprafețe netede (Solprene 1205). BS cu cca 48% stiren se utilizează la obținerea articolelor de cauciuc cu duritate mărită și a celor spongioase (Solprene 303, Phillips). BS cu conținut ridicat de stiren sînt rășini de ranforsare pentru cauciucurile vulcanizabile: bloc-copolimerul cu cca 75% (Eltar-V, R. S. România) este folosit pentru mărirea durității compoundurilor de tălpi de încălțăminte și în scopuri similare. BS cu conținut redus de stiren (6—8%), constituiți dintr-un bloc lung de polibutadienă la capătul căruia se găsește un mic bloc polistirenic, se obțin prin polimerizare anionică secvențială. Aceștia sînt mai degrabă polibutadiene fără curgere la rece (Eltar-G, R. S. România), întrucît datorită separării în faze a blocurilor polistirenice cu formare de domenii se formează agregate moleculare foarte mari, de formă stelată, avînd în centru un nucleu polistirenic, alcătuit în mod obișnuit din peste 100 unimeri și depășind masa moleculară de $10^7$ g · $mol^{-1}$. Prin numărul foarte mare de puncte de contact între ghemele statistice ale diferitelor agregate, curgerea la rece — un mare inconvenient al cauciucului polibutadienic — este total înlăturată. Acești bloc-copolimeri se folosesc în sinteza polistirenului antișoc grefat.

*Bloc-copolimerii butadienei — elastomeri termoplastici* (v. și *Cauciuc termoplastic*, *Copolimerii, bloc-*) constau din blocuri polibutadienice elastomere și blocuri plastomere polistirenice. În funcție de structura blocului polibutadienic, acești polimeri sînt fie liniari, fie stelați (fig. 3). Cele două tipuri de blocuri sînt incompatibile termodinamic și se separă în faze distincte, cu formarea unor domenii polistirenice discrete, unite prin catenele polibutadienice. Întrucît la formarea fiecărui domeniu iau parte blocuri polistirenice aparținînd unor catene diferite de bloc-copolimer, se realizează o reticulare virtuală a materialului prin forțe Van der Waals, care acționează între blocurile polistirenice din domenii. La ridicarea temperaturii peste temperatura de tranziție vitroasă a polistirenului, domeniile se înmoaie, iar materialul devine plastic și poate fi prelucrat prin procedeele uzuale pentru termoplaste (injecție, extrudere etc.), la răcire recăpătîndu-și proprietățile înalt elastice de cauciuc vulcanizat.

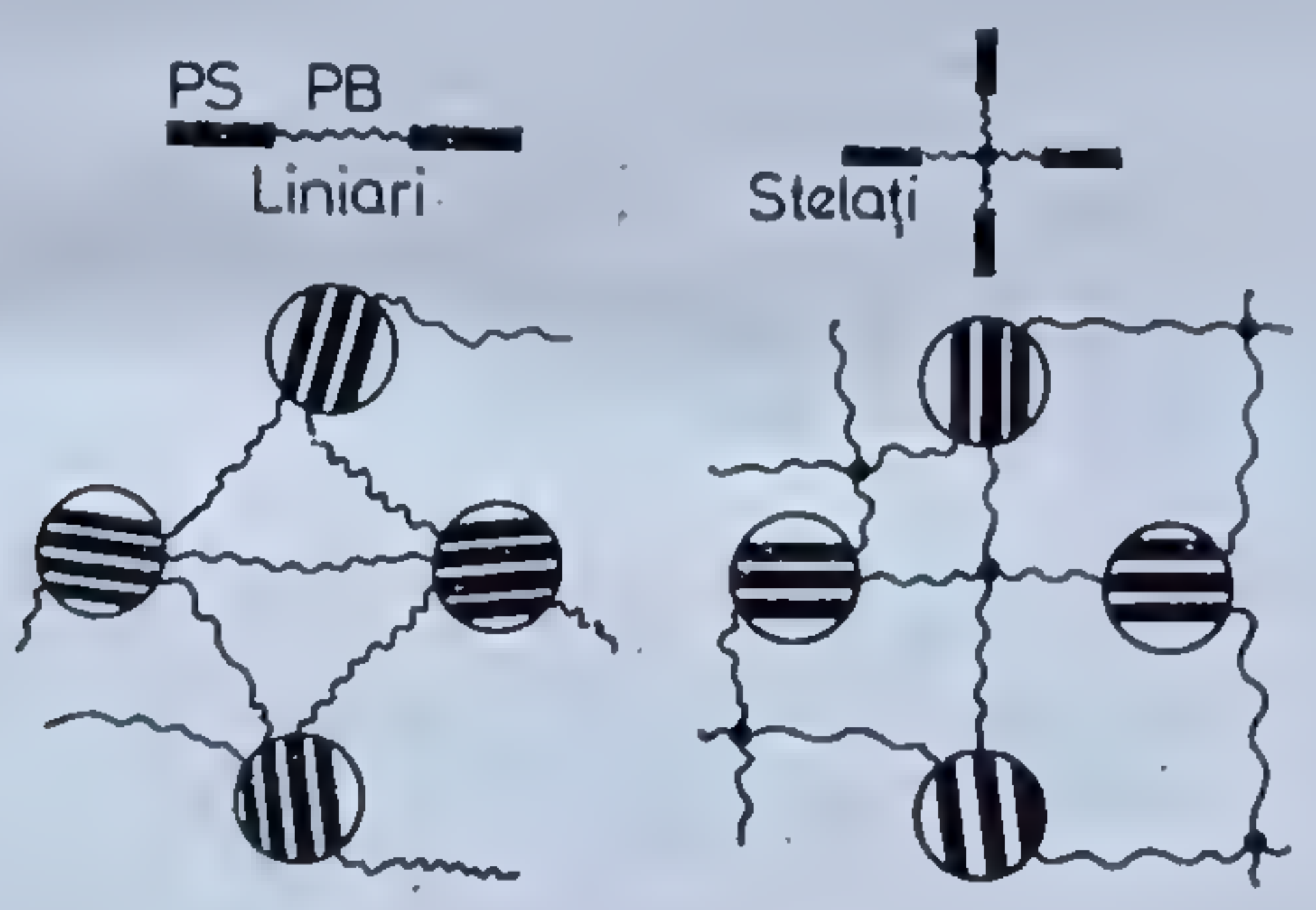


Fig. 3. Structura bloc-copolimerilor butadien-stirenici.

— *bloc-copolimerii butadien-stirenici liniari* se obțin fie prin polimerizarea în soluție a unui amestec de butadienă-stiren inițiată cu polistiril-litiu, preparat din stiren și butil-litiu (procedeul în două trepte), fie prin polimerizarea secvențială a celor trei comonomeri: stiren, butadienă și din nou stiren, utilizînd drept catalizator butil-litiu. Polimerii de importanță practică au masa moleculară medie numerică de cca 100 000 g · $mol^{-1}$ și un conținut de stiren de cca 30—35% (Cariflex TR, Shell; Eltar-L, R. S. România).

— *bloc-copolimerii butadien-stirenici stelați* se obțin prin cuplarea dibloc-copolimerului (polistiren-polibutadienil-litiului) „viu" cu un agent de cuplare tetrafuncțional (de exemplu $SiCl_4$). Masa moleculară medie numerică a acestor copolimeri este de obicei cuprinsă între 180 000 și 240 000 g · $mol^{-1}$, iar conținutul în stiren este de 30—40%; uneori se extind cu ulei (Solprene, Phillips; Europrene Sol-T, Enoxy; Eltar-S, R. S. România). Elastomerii termoplastici se utilizează pentru tălpi de încălțăminte, pentru confecționarea articolelor tehnice prin injecție sau extrudere (membrane de izolare pentru automobile, amortizoare de șoc, articole casnice, jucării), ca modificatori pentru plastomeri în scopul îmbunătățirii unor proprietăți mecanice (în special rezistența la șoc), ca adezivi și ca aditivi pentru bitumuri.

**C.b. cu stiren grefați** (v. și *Copolimerii grefați*, *Copolimerii stirenului*) cu un conținut de 5—20% polibutadienă sînt cunoscuți sub denumirea de *polistiren antișoc*. Se obțin prin două procedee:

a) Amestecarea fizică a polibutadienei sau SBR cu polistiren în amestecătoare Banbury sau în extrudere de amestecare. În timpul amestecării are loc o interacțiune mecano-chimică între polimeri, avînd ca rezultat formarea unei anumite proporții de copolimer grefat și gel. Pentru accelerarea reacțiilor de grefare se pot adăuga mici cantități de peroxizi. Polistirenul superșoc se obține prin compoundarea bloc-copolimerilor butadien-stirenici elastomeri termoplastici cu polistiren.

b) Sinteză chimică. Se poate realiza:

— în *bloc* (procedeu mai puțin utilizat, datorită dificultăților care apar la transferul termic și la agitare, deoarece viscozitățile sînt foarte mari la sfîrșitul reacției); reacția de grefare este însoțită de reticularea polimerilor. Pentru o dispersare bună a gelului în masa de polimer se creează eforturi de forfecare intense în masa de reacție;

— în *suspensie*; se dizolvă polibutadiena în stiren, iar soluția rezultată se polimerizează după procedeul suspensie, utilizînd agenți de protecție, ca: hidroxiapatită, oxalat de calciu, polivinilalcool;

— în *masă-suspensie*; soluția de stiren în polibutadienă se prepolimerizează, iar la atingerea unui anumit grad de conversie se dispersează în apă, în prezența unui agent de protecție.

**C.B.** *CU α-METILSTIREN.* Atît copolimerii statistici, cît și bloc-copolimerii se obțin în mod similar cu copolimerii analogi ai butadienei cu stirenul. Aceste cauciucuri au rezistențe termice mai ridicate decît cele butadien-stirenice corespunzătoare.

**C.B.** *CU ACRILONITRILUL.* Acești copolimeri, denumiți inițial în Germania Perbunan sau Buna N, se cunosc sub denumirea de polimeri nitrilici sau cauciucuri nitrilice (NBR). Prin cauciucuri nitrilice se înțeleg, în general, copolimerii unui nitril nesaturat cu o dienă (copolimerul metacrilonitrilului cu izopren este tot un cauciuc nitrilic), dar de importanță practică sînt aproape în exclusivitate **c.b.** cu acrilonitrilul. Uneori se utilizează și un al treilea comonomer pentru a obține cauciucuri nitrilice cu proprietăți speciale (v. și *Copolimerii acrilonitrilului*). Se obțin în emulsie, analog cu SBR. Conținutul de acrilonitril din copolimer variază între 18 și 50%. Cauciucurile nitrilice se pot obține la diverse temperaturi, fiind cunoscute tipurile calde și reci. Recepturile de polimerizare și instalațiile de fabricație ale cauciucurilor nitrilice sînt similare cu cele pentru SBR. Se produc atît cauciucuri nitrilice solide, cît și latexuri nitrilice. Prezența acrilonitrilului accelerează viteza de polimerizare. Deoarece rapoartele de reactivitate nu sînt egale cu unitatea, compoziția copolimerului variază cu conversia (v. și *Copolimerizare*). Din fig. 4 reiese că se pot obține **c.b.** cu acrilonitrilul de o anumită compoziție, la o anumită conversie, în funcție de raportul butadienă/acrilonitril din amestecul de polimerizare. Raportul de 1,67 corespunde așa-numitei compoziții azeotrope, adică cei

*Dibloc-copolimerii butadienei cu stirenul* (*BS*). BS cu cca 25% stiren obținuți prin copolimerizarea amestecului de monomeri în mediu de hidrocarburi au o structură parțial bloc, tranziția dintre blocul elastomeric și cel plastomeric fiind treptată. Întrucît nu formează o rețea elastică prin reticulare fizică, necesită vulcanizare. Se utilizează, singuri sau în amestec cu alți elastomeri cu care covulcanizează, la confecționarea articolelor extruse sau calandrate, deoarece prezintă avantajul unei contracții reduse și al unei suprafețe netede (Solprene 1205). BS cu cca 48% stiren se utilizează la obținerea articolelor de cauciuc cu duritate mărită și a celor spongioase (Solprene 303, Phillips). BS cu conținut ridicat de stiren sînt rășini de ranforsare pentru cauciucurile vulcanizabile: bloc-copolimerul cu cca 75% (Eltar-V, R. S. România) este folosit pentru mărirea durității compoundurilor de tălpi de încălțăminte și în scopuri similare. BS cu conținut redus de stiren (6—8%), constituiți dintr-un bloc lung de polibutadienă la capătul căruia se găsește un mic bloc polistirenic, se obțin prin polimerizare anionică secvențială. Aceștia sînt mai degrabă polibutadiene fără curgere la rece (Eltar-G, R. S. România), întrucît datorită separării în faze a blocurilor polistirenice cu formare de domenii se formează agregate moleculare foarte mari, de formă stelată, avînd în centru un nucleu polistirenic, alcătuit în mod obișnuit din peste 100 unimeri și depășind masa moleculară de $10^7$ $g \cdot mol^{-1}$. Prin numărul foarte mare de puncte de contact între ghemele statistice ale diferitelor agregate, curgerea la rece — un mare inconvenient al cauciucului polibutadienic — este total înlăturată. Acești bloc-copolimeri se folosesc în sinteza polistirenului antișoc grefat.

*Bloc-copolimerii butadienei — elastomeri termoplastici* (v. și *Cauciuc termoplastic, Copolimerii, bloc-*) constau din blocuri polibutadienice elastomere și blocuri plastomere polistirenice. În funcție de structura blocului polibutadienic, acești polimeri sînt fie liniari, fie stelați (fig. 3). Cele două tipuri de blocuri sînt incompatibile termodinamic și se separă în faze distincte, cu formarea unor domenii polistirenice discrete, unite prin catenele polibutadienice. Întrucît la formarea fiecărui domeniu iau parte blocuri polistirenice aparținînd unor catene diferite de bloc-copolimer, se realizează o reticulare virtuală a materialului prin forțe Van der Waals, care acționează între blocurile polistirenice din domenii. La ridicarea temperaturii peste temperatura de tranziție vitroasă a polistirenului, domeniile se înmoaie, iar materialul devine plastic și poate fi prelucrat prin procedeele uzuale pentru termoplaste (injecție, extrudere etc.), la răcire recăpătîndu-și proprietățile înalt elastice de cauciuc vulcanizat.

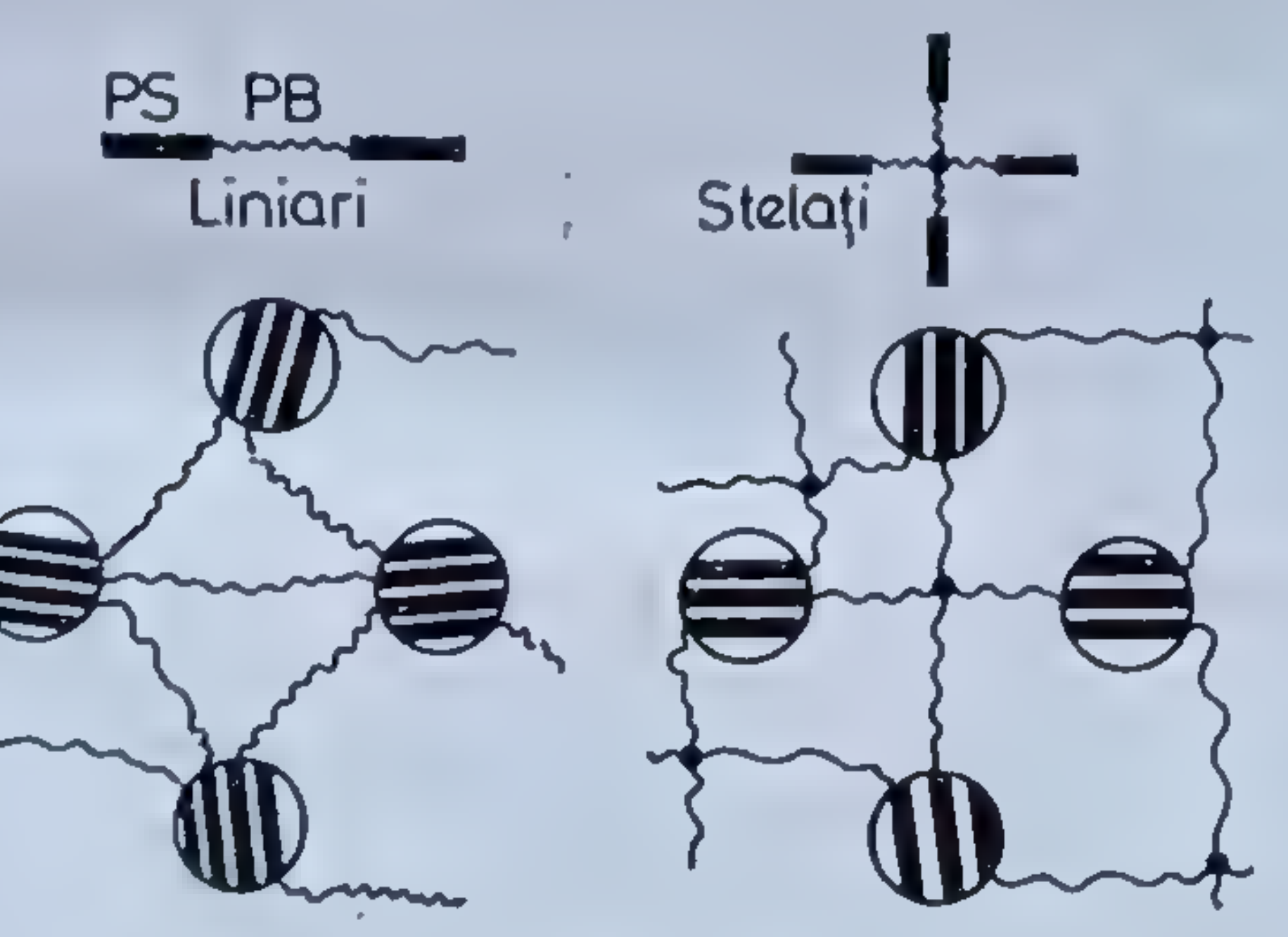


Fig. 3. Structura bloc-copolimerilor butadien-stirenici.

— *bloc-copolimerii butadien-stirenici liniari* se obțin fie prin polimerizarea în soluție a unui amestec de butadienă-stiren inițiată cu polistiril-litiu, preparat din stiren și butil-litiu (procedeul în două trepte), fie prin polimerizarea secvențială a celor doi comonomeri: stiren, butadienă și din nou stiren, utilizînd drept catalizator butil-litiu. Polimerii de importanță practică au masa moleculară medie numerică de cca 100 000 $g \cdot mol^{-1}$ și un conținut de stiren de cca 30—35% (Cariflex TR, Shell; Eltar-L, R. S. România).

— *bloc-copolimerii butadien-stirenici stelați* se obțin prin cuplarea dibloc-copolimerului (polistiren-polibutadienil-litiului) „viu" cu un agent de cuplare tetrafuncțional (de exemplu $SiCl_4$). Masa moleculară medie numerică a acestor copolimeri este de obicei cuprinsă între 180 000 și 240 000 $g \cdot mol^{-1}$, iar conținutul în stiren este de 30—40%; uneori se extind cu ulei (Solprene, Phillips; Europrene Sol-T, Enoxy; Eltar-S, R. S. România). Elastomerii termoplastici se utilizează pentru tălpi de încălțăminte, pentru confecționarea articolelor tehnice prin injecție sau extrudere (membrane de izolare pentru automobile, amortizoare de șoc, articole casnice, jucării), ca modificatori pentru plastomeri în scopul îmbunătățirii unor proprietăți mecanice (în special rezistența la șoc), ca adezivi și ca aditivi pentru bitumuri.

**C.b. cu stiren grefați** (v. și *Copolimerii grefați, Copolimerii stirenului*) cu un conținut de 5—20% polibutadienă sînt cunoscuți sub denumirea de *polistiren antișoc.* Se obțin prin două procedee:

a) Amestecarea fizică a polibutadienei sau SBR cu polistiren în amestecătoare Banbury sau în extrudere de amestecare. În timpul amestecării are loc o interacțiune mecano-chimică între polimeri, avînd ca rezultat formarea unei anumite proporții de copolimer grefat și gel. Pentru accelerarea reacțiilor de grefare se pot adăuga mici cantități de peroxizi. Polistirenul superșoc se obține prin compoundarea bloc-copolimerilor butadien-stirenici elastomeri termoplastici cu polistiren.

b) Sinteză chimică. Se poate realiza:

— în *bloc* (procedeu mai puțin utilizat, datorită dificultăților care apar la transferul termic și la agitare, deoarece viscozitățile sînt foarte mari la sfîrșitul reacției); reacția de grefare este însoțită de reticularea polimerilor. Pentru o dispersare bună a gelului în masa de polimer se creează eforturi de forfecare intense în masa de reacție;

— în *suspensie*; se dizolvă polibutadiena în stiren, iar soluția rezultată se polimerizează după procedeul suspensie, utilizînd agenți de protecție, ca: hidroxiapatită, oxalat de calciu, polivinilalcool;

— în *masă-suspensie*; soluția de stiren în polibutadienă se prepolimerizează, iar la atingerea unui anumit grad de conversie se dispersează în apă, în prezența unui agent de protecție.

**C.B.** *CU α-METILSTIREN.* Atît copolimerii statistici, cît și bloc-copolimerii se obțin în mod similar cu copolimerii analogi ai butadienei cu stirenul. Aceste cauciucuri au rezistențe termice mai ridicate decît cele butadien-stirenice corespunzătoare.

**C.B.** *CU ACRILONITRILUL.* Acești copolimeri, denumiți inițial în Germania Perbunan sau Buna N, se cunosc sub denumirea de polimeri nitrilici sau cauciucuri nitrilice (NBR). Prin cauciucuri nitrilice se înțeleg, în general, copolimerii unui nitril nesaturat cu o dienă (copolimerul metacrilonitrilului cu izopren este tot un cauciuc nitrilic), dar de importanță practică sînt aproape în exclusivitate **c.b.** cu acrilonitrilul. Uneori se utilizează și un al treilea comonomer pentru a obține cauciucuri nitrilice cu proprietăți speciale (v. și *Copolimerii acrilonitrilului*). Se obțin în emulsie, analog cu SBR. Conținutul de acrilonitril din copolimer variază între 18 și 50%. Cauciucurile nitrilice se pot obține la diverse temperaturi, fiind cunoscute tipurile calde și reci. Recepturile de polimerizare și instalațiile de fabricație ale cauciucurilor nitrilice sînt similare cu cele pentru SBR. Se produc atît cauciucuri nitrilice solide, cît și latexuri nitrilice. Prezența acrilonitrilului accelerează viteza de polimerizare. Deoarece rapoartele de reactivitate nu sînt egale cu unitatea, compoziția copolimerului variază cu conversia (v. și *Copolimerizare*). Din fig. 4 reiese că se pot obține **c.b.** cu acrilonitrilul de o anumită compoziție, la o anumită conversie, în funcție de raportul butadienă/acrilonitril din amestecul de polimerizare. Raportul de 1,67 corespunde așa-numitei compoziții azeotrope, adică cei doi monomeri copolimerizează la același raport ca cel corespunzător amestecului de polimerizare. Unitățile de butadienă din copolimer sînt majoritar *trans*-1,4. Conținutul ridicat de *trans*-1,4, alături de efectul grupelor nitrilice polare, conferă proprietăți superioare cauciucului nitrilic față de SBR. În funcție de conținutul de acrilonitril, cauciucurile nitrilice pot fi: cu conținut foarte ridicat (cca 45%), cu conținut ridicat (38—42%), cu conținut mediu-ridicat (28—34%), cu conținut mediu-scăzut (24—28%) și cu conținut scăzut (18—22%) de acrilonitril. Se comercializează sub denumirile: Carom N, R. S. România; Butakon, I.C.I.; Butaprene, Firestone; Chemigum, Goodyear; Hycar, BFGoodrich; Krynac, Polymer Corporation; Perbunan, Bayer. Datorită rezistenței excepționale la solvenți și uleiuri, cauciucurile nitrilice se utilizează, în special, pentru confecționarea articolelor din cauciuc care vin în contact cu aceste medii agresive. Latexurile nitrilice se utilizează mai ales în ind. textilă și pielărie, pentru creșterea rezistenței la abraziune și ca liant pentru pigmenți.

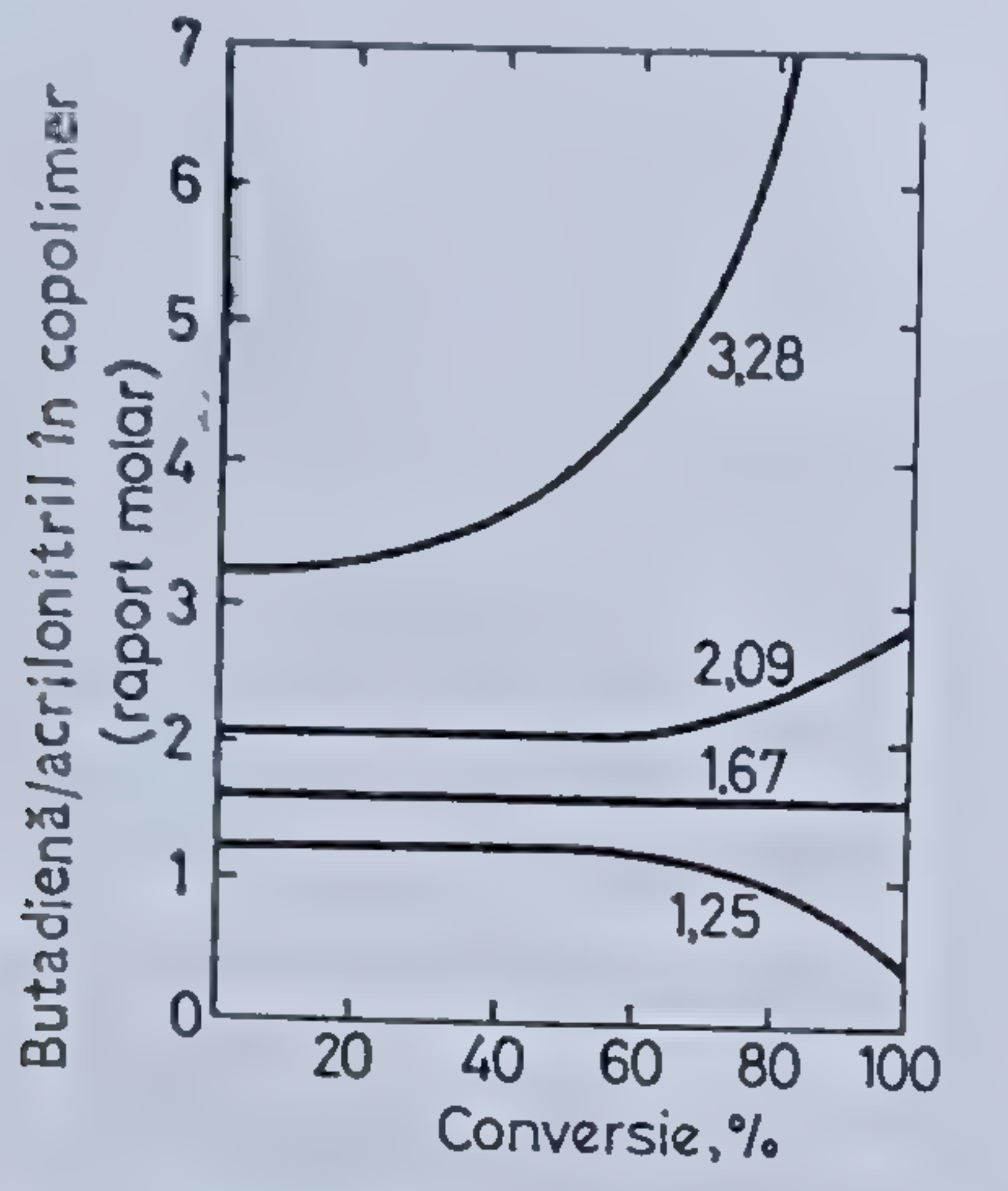


Fig. 4. Variația compoziției copolimerilor butadienei cu acrilonitrilul în funcție de conversie și de raportul molar butadienă/acrilonitril din amestecul de polimerizare (numerele de pe curbe), la 25°C.

*ALȚI* **C.B.** Există date privind copolimerizarea butadienei cu un număr mare de comonomeri. Dintre aceștia prezintă un potențial interes practic c.b. cu halostireni, alchilstireni, metacrilați, vinilpiridine, vinilalchilpiridine, metilvinilcetonă, dimetilfumarat și dimetil (viniletinil) carbinol. Toți acești copolimeri se obțin prin copolimerizare radicalică în emulsie. Unii dintre ei, ca de exemplu c.b. cu vinilpiridină și latexul terpolimerului butadienă-stiren-vinilpiridină se utilizează pentru îmbunătățirea adeziunii cordului la cauciuc în fabricarea anvelopelor.

*Bibl.*: Brydson, J. A., *Rubber Chemistry*, Applied Science Publ., London, 1977; Eirich, F. R. (ed.), *Science and Technology of Rubber*, Academic Press, New York, 1978; Ceaușescu, Elena, *Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981; Ceaușescu, Elena, *Cercetări în sinteza și tehnologia polimerilor*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1983.

**COPOLIMERII CLORURII DE VINIL**, copolimeri ce conțin clorură de vinil ca monomer principal. Copolimerizarea clorurii de vinil se aplică în scopul modificării unora dintre proprietățile de prelucrare și/sau fizico-mecanice și de exploatare ale policlorurii de vinil. Introducerea unor comonomeri poate modifica în asemenea măsură aceste proprietăți, încît copolimerii pot fi folosiți în domenii inaccesibile pentru policlorura de vinil. Clorura de vinil copolimerizează destul de ușor cu acetatul de vinil, clorura de viniliden, esterii acrilici, maleici și fumarici, anhidrida maleică, acidul acrilic, acrilonitrilul, esterii vinilici, stirenul, olefinele (în special propena), diolefinele (butadiena). Se pot obține, în special, copolimeri statistici, dar și copolimeri grefați sau bloc. Ușurința de copolimerizare binară este reflectată de valorile rapoartelor de reactivitate ale clorurii de vinil în combinație cu diferiți alți comonomeri. Monomerii 6—9 din tabelul 1 au tendința de a forma copolimeri alternanți ($r_1$ și $r_2$ au valori mici și produsele $r_1r_2$ sînt aproape nule). Cînd se dorește să se asigure o cît mai bună omogenitate compozițională a copolimerilor, este necesar ca în timpul copolimerizării să se asigure pe cît posibil o compoziție constantă a amestecului de comonomeri. Pentru aceasta, în copolimerizarea discontinuă comonomerul mai reactiv se dozează în mai multe porții sau, și mai bine, o parte din el continuu, pe tot parcursul copolimerizării. În cazul copolimerizării cu acetat de vinil, de exemplu, dozarea comonomerilor în funcție de compoziția dorită a copolimerului se face potrivit datelor din tabelul 2.

*COPOLIMERII STATISTICI* cei mai importanți ai clorurii de vinil sînt copolimerii cu acetat de vinil, clorură de viniliden, olefine (propenă). Copolimerizarea se realizează radicalic, mai ales în suspensie, mai rar în emulsie, masă sau soluție. Parametrii și tehnica generală de copolimerizare radicalică sînt aceleași ca la obținerea policlorurii de vinil. O importanță redusă au, deocamdată, procedeele de copolimerizare statistică ionică.

**Copolimerii clorură de vinil-acetat de vinil** conțin, de obicei, 3—20% gr. acetat de vinil, mai rar pînă la 40%. Întrucît $r_1 > r_2$, într-un amestec dat de comonomeri, copolimerul format la începutul copolimerizării este mai bogat în clorură de vinil, iar cel format spre sfîrșit mai bogat în acetat de vinil decît amestecul inițial de comonomeri. Variația compoziției integrale a copolimerilor cu conversia este reprezentată în fig. 1. Pentru obținerea unor copolimeri cu compoziție omogenă (solubilitate sporită), dozarea comonomerilor se face semicontinuu, de exemplu cum se indică în tabelul 2. Dozarea

*Tabelul 1*

**Reactivitatea unor monomeri ($M_2$, $r_2$) în copolimerizarea cu clorura de vinil ($M_1$, $r_1$)**

| Nr. crt. | $M_2$ | $r_1$ | $r_2$ | $r_1r_2$ | Nr. crt. | $M_2$ | $r_1$ | $r_2$ | $r_1r_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Stiren | 0,07 | 35 | 2,3 | 8. | Maleat de dietil | 0,77 | 0,009 | 0,007 |
| 2. | Acrilat de metil | 0,083 | 9 | 0,75 | 9. | Eter izobutil vinilic | 2,0 | 0,02 | 0,04 |
| 3. | Acrilonitril | 0,02 | 3,28 | 0,13 | 10. | Acetat de alil | 1,16 | 0 | |
| 4. | Clorură de viniliden | 0,20 | 1,8 | 0,36 | 11. | Acetat de vinil | 1,68 | 0,23 | 0,38 |
| 5. | Fumarat de dietil | 0,12 | 0,47 | 0,06 | 12. | Izobutenă | 2,05 | 0,08 | 0,16 |
| 6. | Anhidridă maleică | 0,29 | 0,008 | 0,0023 | 13. | Acetat de izopropenil | 2,2 | 0,26 | 0,5 |
| 7. | Acetat de 2-cloroalil | 0,7 | 0 | | | | | | |

*Tabelul 2*

**Raportul teoretic clorură de vinil/acetat de vinil necesar obținerii unor copolimeri cu compoziție chimică omogenă (copolimerizare la 60°C)**

| Compoziția dorită a copolimerului, % gr. | | Șarja inițială de comonomeri* | | Clorura de vinil adiționată în timpul polimerizării * |
|---|---|---|---|---|
| Clorura de vinil | Acetat de vinil | Clorură de vinil | Acetat de vinil | |
| 97 | 3 | 57 | 3 | 40 |
| 94 | 6 | 54 | 6 | 40 |
| 91 | 9 | 51 | 9 | 40 |
| 88 | 12 | 48 | 12 | 40 |
| 85 | 15 | 46 | 15 | 39 |
| 82 | 18 | 44 | 18 | 38 |
| 80 | 20 | 43 | 20 | 37 |

*) Părți în greutate

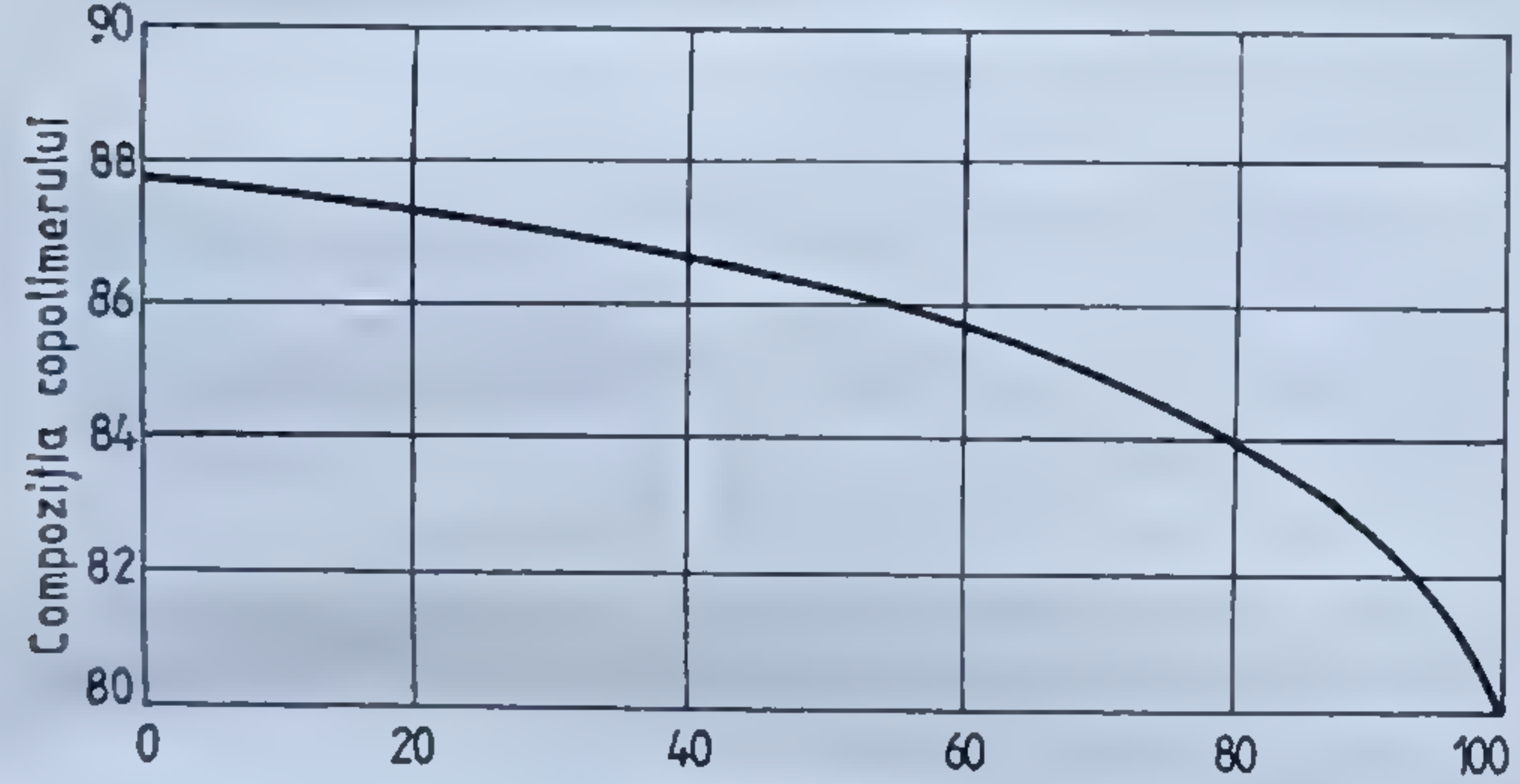


Fig. 1. Variația compoziției integrale a copolimerului clorură de vinil-acetat de vinil cu conversia. Șarja inițială : 80/20 gr./gr. (Abscisa : conversia, % ; ordonata : conținutul de clorură de vinil în copolimer, %).

comonomerilor integral de la început conferă copolimerilor o solubilitate mai slabă, dar unele proprietăți mecanice (de exemplu rezistența la șoc) pot fi mai bune. În general, copolimerii se obțin prin copolimerizare în suspensie sau în emulsie. Pentru obținerea de copolimeri pentru acoperiri de protecție sub formă de lacuri se folosește, mai ales, procedeul în soluție (în hexan, acetonă, dioxan), care asigură produselor o puritate avansată și o solubilitate foarte bună. Proprietățile copolimerilor depind, în principal, de conținutul de acetat de vinil și de masa moleculară. Cu cît este mai mare conținutul de acetat de vinil, cu atît sînt mai mici masa moleculară medie (valoarea K), temperatura de înmuiere și stabilitatea termică, dar sînt mai mari viteza și capacitatea totală de solubilizare. Reglarea masei moleculare se realizează îndeosebi din temperatura de copolimerizare și cu ajutorul întrerupătorilor de catenă ($CCl_4$, tricloroetilenă). Acești copolimeri sînt materiale mai flexibile ca policlorura de vinil, ard greu, rezistă bine la radiațiile UV, la agenți chimici și atmosferici, precum și la acțiunea apei de mare și a substanțelor petroliere. Au, de asemenea, o rezistență remarcabilă la abraziune, aderență la diferite materiale, inclusiv metale. Cînd conțin mici cantități (1—2%) de grupe carboxilice sau hidroxilice, aderența lor crește și mai mult. Aceste proprietăți recomandă utilizarea lor în locul policlorurii de vinil pentru repere cu elasticitate și rezistență la abraziune sporite, cu mare capacitate de înglobare a unor materiale anorganice de umplutură (repere termoformate, dale de pardoseală etc.). Cantități mari de copolimeri cu 13—16% acetat de vinil se folosesc la fabricarea discurilor fonografice, deoarece materialul asigură o fidelă reproducere a profilului de înregistrare. Copolimeri cu aproximativ aceeași compoziție se utilizează la obținerea de lacuri anticorosive, rezistente la agenți atmosferici și la apa de mare. Compoziția tipică a unui copolimer pentru lacuri, aderent la metale, este : 86% clorură de vinil + 13% acetat de vinil + 1% acid maleic sau alcool vinilic (realizat prin hidroliza parțială, controlată a grupărilor vinilacetat). Un astfel de material, care se obține de regulă în soluție, este perfect solubil în acetonă, metiletilcetonă, metilizobutilcetonă, tetrahidrofuran, ca atare sau diluate 1 : 1 cu hidrocarburi aromatice (toluen). Copolimerii cu 5% acetat de vinil, avînd capacitatea de a forma paste, se obțin în scopul folosirii ca înlocuitori de piele cu o foarte bună aderență la suporturi textile. Copolimerii clorură de vinil-clorură de viniliden obținuți, în general, prin copolimerizare statistică au utilizări practice deosebit de importante și sînt, din acest motiv, tratați separat (v. *Copolimerii clorurii de viniliden*). Dintre **c.c. de v.** cu olefine se detașează ca importanță copolimerii cu etenă sau propenă. Aceștia se obțin prin copolimerizare în emulsie sau suspensie, la un conținut de olefine de 3—8%. Se remarcă față de policlorura de vinil printr-o prelucrabilitate mai ușoară și o stabilitate termică mai mare. Stabilitatea termică se datorează prezenței unităților monomere olefinice acumulate preferențial la capetele macromoleculelor, din cauza tendinței olefinelor de a da reacții de transfer de catenă. Se folosesc, în special, pentru fabricarea de ambalaje alimentare (butelii, articole termoformate din plăci), deoarece nu necesită plastifiere cu cantități mari de plastifianți, care ar putea afecta proprietățile igienico-sanitare ale ambalajelor.

**Copolimerii clorură de vinil-acrilați** se remarcă prin transparență, rezistență la agenți chimici, inclusiv acizi și baze, rezistență la șoc și prelucrabilitate superioare. Cei obținuți în suspensie au rezistență la șoc sensibil mai mare ca cei obținuți în emulsie. Conținutul de acrilat poate varia, în general, între 14 și 25%. Se folosesc cu prioritate acrilații de butil sau 2-etilhexil, metacrilatul de metil. Datorită reactivității mai mari a acrilatului, copolimerul format la începutul copolimerizării într-un proces discontinuu este mult îmbogățit în acrilat. De exemplu, într-un amestec de clorură de vinil-acrilat de 2-etilhexil 80 : 20 părți gr., primele 15% din copolimer conțin în medie 55% acrilat. Această fracție anume conferă produsului final o bună rezistență la șoc. Se folosesc la obținerea de folii flexibile transparente, furtunuri, izolații de cabluri etc. În industrie se fabrică însemnate cantități de copolimeri clorură de vinil-acrilonitril, în care componenta majoritară este acrilonitrilul. Acești copolimeri se folosesc practic exclusiv în domeniul fibrelor (v. *Copolimerii acrilonitrilului*).

**Copolimerii clorură de vinil-esteri maleici sau fumarici** se produc în cantități reduse deoarece sînt relativ scumpi și volatilitatea scăzută a esterilor îngreuiază demonomerizarea produselor. Datorită reactivității mai mari, esterii reacționează preferențial la începutul procesului de copolimerizare, formînd fracții care conduc la o creștere a temperaturii de înmuiere, dar și la o plastifiere internă suplimentară a polimerilor comparativ cu policlorura de vinil. Copolimerii clorură de vinil-2-etilhexilfumarat (cu 20% ester) se utilizează ca adaus de îmbunătățire a rezistenței la șoc și protecție climatică a policlorurii de vinil rigide.

*COPOLIMERII BLOC ȘI GREFAȚI AI CLORURII DE VINIL* joacă în prezent un rol mai puțin însemnat în practică. Clorura de vinil formează copolimeri bloc sau grefați cu olefinele, stirenul, acrilonitrilul, metacrilatul de metil, acetatul de vinil, diolefinele etc. Copolimerizarea poate fi inițiată radicalic (cu inițiatori radicalici, radiochimic sau mecanochimic) sau ionic, prin procedeele, în general, aplicate în astfel de cazuri (v. *Copolimerii grefați*). Proprietățile și, prin urmare, aplicaţiile copolimerilor bloc sînt, în general, asemănătoare cu cele ale copolimerilor statistici. În cazul copolimerizării grefate, se obţin în egală măsură copolimeri în care catenele clor-vinilice reprezintă suportul de grefare sau grefele. Un exemplu de copolimer grefat, cu proprietăţi de prelucrare şi termice remarcabile, este poli(propenă-g-clorură de vinil), obţinută prin polimerizarea clorurii de vinil în suspensie, în prezenţa polipropenei atactice (2 – 5%). Evident, cea mai mare parte a materialului o constituie policlorura de vinil homopolimer. **C.c. de v.** se comercializează în general, sub aceleaşi denumiri ca şi PVC (v. *Policlorură de vinil*).

*Bibl.: Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 14, Interscience Publishers, New York, 1964; * * * *Mat. Plast. Elast.* (Milano), febr. 1982, p. 115–117 şi apr. 1982, p. 246 – 247; Cobianu, N., Vasilescu, D. S., *Copolimerizarea*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

**COPOLIMERII CLORURII DE VINILIDEN**, copolimeri ce conţin clorură de viniliden ca monomer principal. Sînt materiale plastice care se remarcă în mod deosebit prin proprietăţile de barieră faţă de gaze şi vapori. Cea mai mare utilizare în practică au dobîndit-o copolimerii cu clorură de vinil, acrilonitril şi esteri acrilici, binari, ternari sau chiar cuaternari. Clorura de viniliden polimerizează uşor, mai ales prin mecanism radicalic, şi copolimerizează la fel de uşor cu alţi monomeri. Rapoartele de reactivitate pentru cîteva perechi de comonomeri ($M_1$ = clorură de viniliden) sînt prezentate în tabelul 1. Proprietăţile fizice şi mecanice ale acestor copolimeri depind de natura comonomerilor, conţinutul lor şi de uniformitatea compoziţională. Uniformitatea compoziţiei, ca şi structura moleculară depind de mecanismul şi condiţiile de copolimerizare. Spre deosebire de policlorura de viniliden homopolimer, gradul lor de cristalinitate este mai redus şi depinde de natura şi conţinutul de comonomeri. De exemplu, la peste 15% mol acrilat, ~ 25% mol acrilonitril, sau ~ 45% mol clorură de vinil, produsele sînt amorfe. Copolimerii amorfi sînt solubili în cetone, esteri, clorobenzen, dimetilformamidă, mai ales la temperaturi ridicate. Copolimerii cu clorură de vinil sau acrilonitril sînt, în general, insolubili în monomerii proprii la orice raport $m_1/m_2$ în copolimer; cei cu acrilaţi amorfi (cu peste 10–15% mol acrilat) sînt solubili. Modificările structurale atrag după sine scăderea temperaturii de topire sau de înmuiere, în comparaţie cu policlorura de viniliden. Totodată, temperatura de vitrifiere variază extremal în funcţie de conţinutul de clorură de viniliden în copolimer (fig. 1).

*Tabelul 1*

**Rapoartele de reactivitate în copolimerizarea clorurii de viniliden ($M_1$, $r_1$) cu diverşi comonomeri ($M_2$, $r_2$)**

| Comonomer ($M_2$) | $r_1$ | $r_2$ | Temperatura de polimerizare, °C |
|---|---|---|---|
| Acetat de vinil | 6,0 | 0,1 | 68 |
| Acid metacrilic | 0,15 | 3,0 | 70 |
| Acrilamidă | 0,14 | 4,89 | 60 |
| Acrilat de butil | 0,8 | 0,46 | 70 |
| Acrilat de etil | 0,5 | 0,5 | 36 |
| Acrilat de metil | 0,99 | 0,84 | 60 |
| Acrilonitril | 0,37 | 0,91 | 60 |
| Clorură de alil | 3,8 | 0,26 | 68 |
| Clorură de vinil | 1,8 | 0,2 | 45 |
| Dialilftalat | 5,0 | 0,2 | 70 |
| Izobutenă | 1,3 | 0,03 | 0 |
| Metacrilat de butil | 0,35 | 0,22 | 70 |
| Metacrilat de etil | 0,35 | 0,22 | 68 |
| Metacrilat de metil | 0,24 | 2,53 | 60 |
| Metilvinilcetonă | 0,55 | 1,8 | 70 |
| Stiren | 0,15 | 2,1 | 50 |
| *N*-Vinilcarbazol | 0,02 | 3,7 | — |

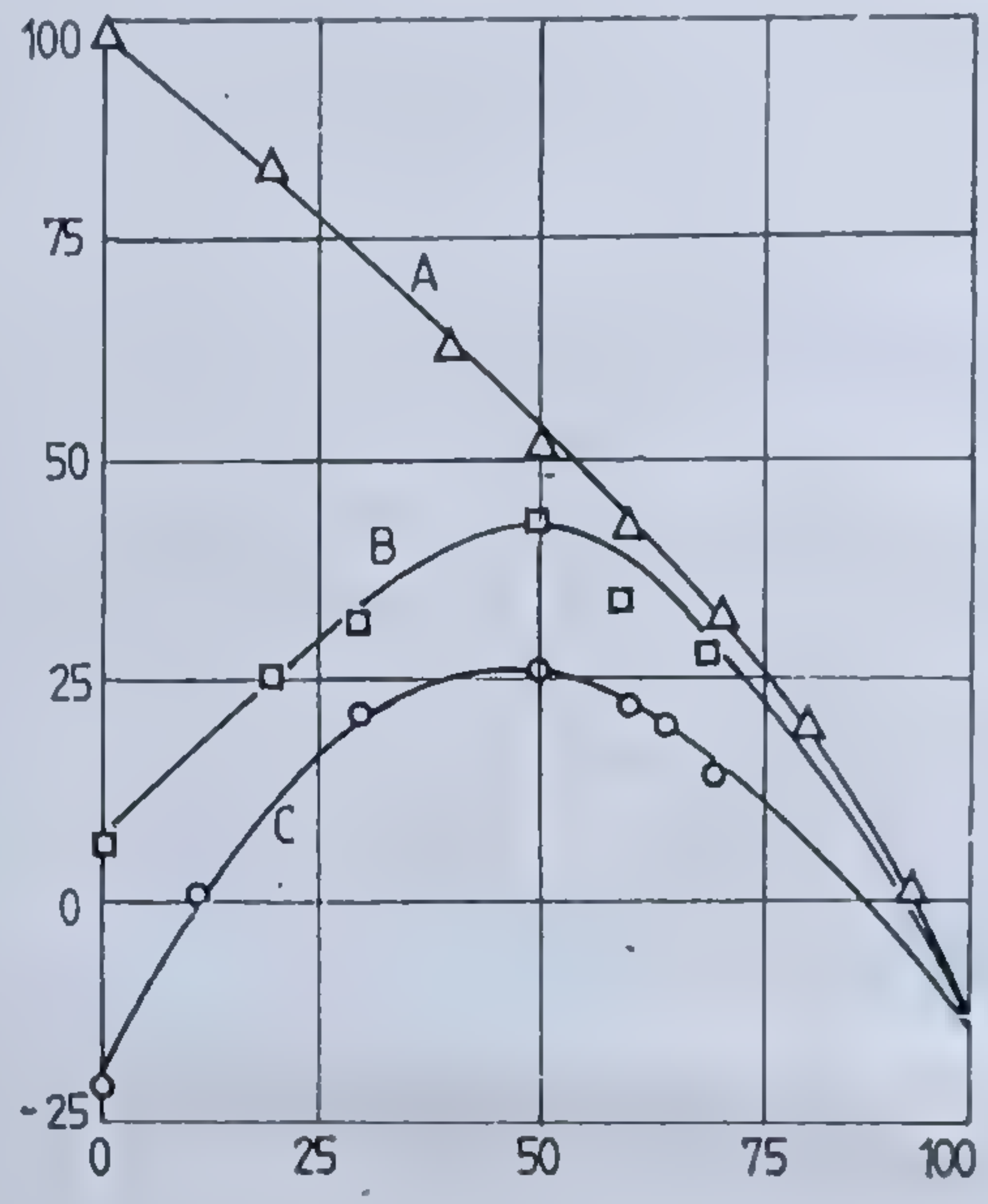


Fig. 1. Efectul compoziţiei asupra temperaturii de vitrifiere ($T_v$) a copolimerilor clorurii de viniliden. A — clorură de vinil/acrilonitril; B — clorură de vinil/acrilat de metil; C — clorură de vinil/acrilat de etil. (Abscisa: clorură de vinil, % mol; ordonata: $T_v$, °C).

**C.C. DE V.** *STATISTICI* se obţin prin polimerizare radicalică în emulsie sau suspensie, mai rar în masă. Viteza de copolimerizare este, în general, mai mică decît viteza de homopolimerizare a clorurii de viniliden. Prin procedee ionice (pe catalizatori organometalici) sau ionocoordinative (pe catalizatori Ziegler-Natta) se pot obţine bloc-copolimeri. Bloc-copolimerii mai pot fi, de asemenea, obţinuţi mecanochimic. Prin procedee uzuale se pot obţine copolimeri grefaţi ai clorurii de viniliden cu etenă, clorură de vinil, cloropren, acetat de vinil, celuloză, acrilonitril etc.

**C.c. de v.** *cu clorura de vinil* sînt produsele cele mai uzuale din această grupă, care se obţin şi se prelucrează fie ca materiale solide, fie sub formă de latex. Conţinutul de clorură de vinil în aceşti copolimeri poate varia între 5 şi 95% gr. Copolimerizarea se realizează, de obicei, în emulsie sau în suspensie. Viteza de copolimerizare este mai mică decît viteza de homopolimerizare a oricăruia dintre cei doi comonomeri şi depinde de compoziţia amestecului de comonomeri (fig. 2). În practică se obţin, mai ales, copolimeri cu 80–95% gr. clorură de viniliden, care au un grad înalt de cristalinitate şi, în consecinţă, caracteristici fizice şi mecanice remarcabile (tabelul 2). Copolimerii înalt cristalini se fabrică prin copolimerizare în emulsie sau suspensie, sub formă de pulbere prelucrabilă prin tehnici uzuale sau sub formă de dispersii apoase. Se folosesc la obţinerea de repere rigide (armături, instrumente medicale, carcase de aparate electrotehnice), ambalaje (recipienţi) prelucrate prin presare sau injecţie, precum şi la obţinerea de folii rigide, ţevi, profile prelucrate prin extrudere. Dintre acestea se remarcă foliile biorientate termocontractibile, care posedă proprietăţi deosebite de transparenţă, rezistenţă mecanică, stabilitate chimică, rezistenţă la ardere, permeabilitate joasă faţă de vapori, gaze şi grăsimi, capacitate de sterilizare. Foliile se folosesc, mai ales, ca ambalaje termocontractibile de uz alimentar şi ambalaje farmaceutice. În tabelul 3 este prezentată permeabilitatea la unele gaze a foliilor de copolimeri clorură de viniliden-clorură de vinil, comparativ cu alţi polimeri. Se observă că polimerii de clorură de viniliden depăşesc cu mult celelalte materiale. C.e. de v.-clorură de vinil cu 30—60% gr. clorură de viniliden, materiale slab cristaline sau practic amorfe, în funcţie de conţinutul de clorură de vinil, se produc fie sub formă de pulbere, fie ca dispersii apoase (latexuri). Materialele solide se folosesc la confecţionarea discurilor fonografice, la prepararea de lacuri şi vopsele pentru acoperiri de impermeabilizare şi de protecţie, inclusiv a ambalajelor alimentare.

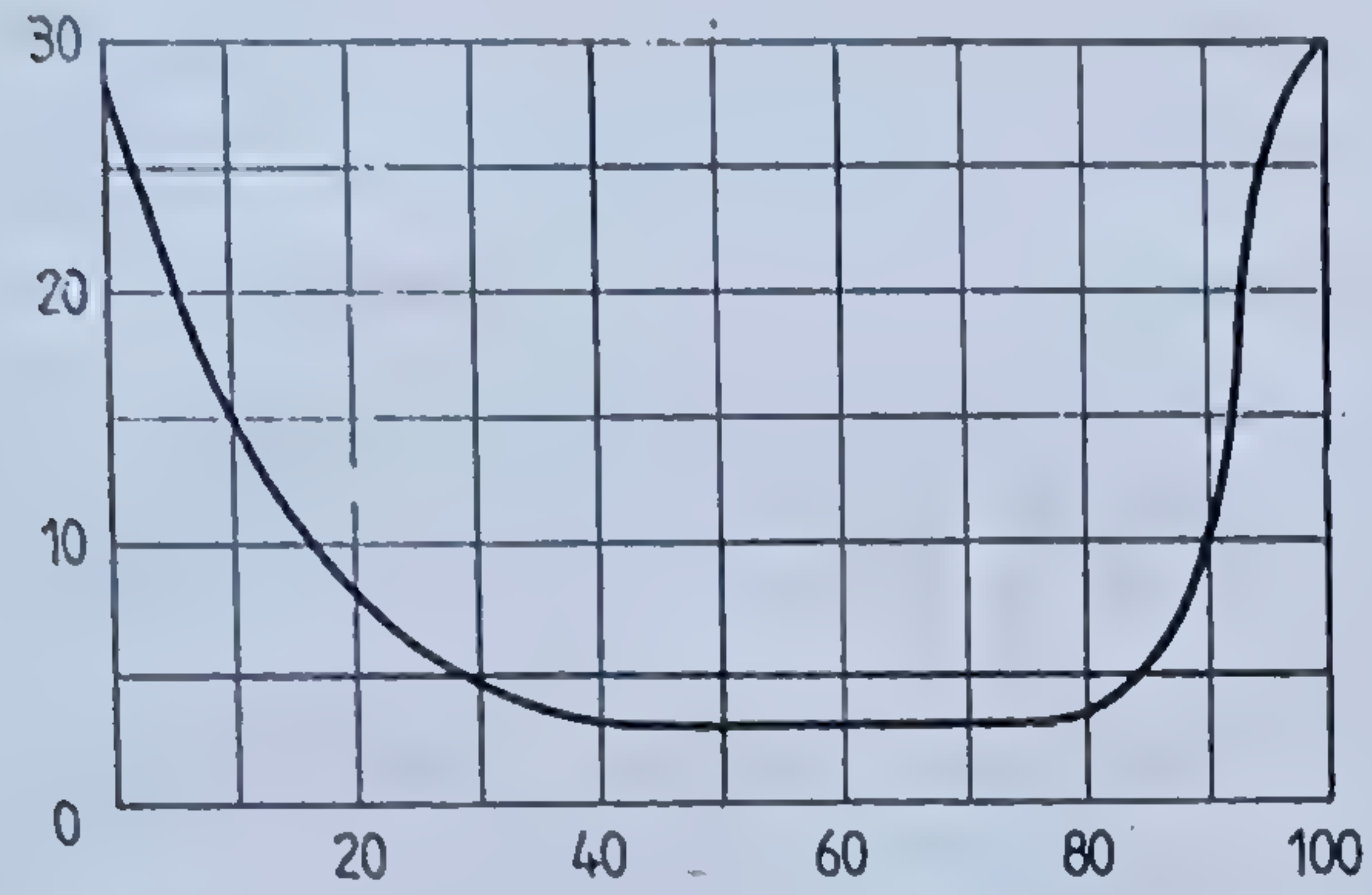


Fig. 2. Viteza de copolimerizare a amestecului de clorură de viniliden/clorură de vinil, în funcţie de compoziţia monomerilor. Iniţiator de 0,50% peroxid de benzoil, temperatura 45°C, la întuneric. (Abscisa: compoziţia amestecului monomer, % gr., clorură de vinil; ordonata: viteza de copolimerizare, % h).

*Tabelul 2*

**Proprietăţile copolimerului clorură de viniliden—clorură de vinil cristalin**

| | |
|---|---|
| Densitatea la 23°C, g/cm³ | 1,68—1,75 |
| Indicele de refracţie, $n_D^{20}$ | 1,60—1,63 |
| Căldura specifică, kg/(kg·K) | 1,32 |
| Conductibilitatea termică, W/(m·K) | 0,092 |
| Temperatura de înmuiere (epruvetă presată), °C | 55 |
| Temperatura începerii curgerii (epruvetă presată), °C | 120...140 |
| Temperatura maximă de exploatare, °C | 71...76 |
| Duritatea Rockwell | M 50—65 |
| Rezistenţa pe epruvetă presată, MN/m² | |
| — la tracţiune | 21 |
| — la compresie | 52 |
| Modulul de elasticitate, MN/m² | 350—1 400 |
| Permeabilitatea dielectrică la 50 Hz | 3—5 |
| Rezistivitatea specifică de volum, TOhm·m | 1 |
| Tangenta unghiului de pierderi dielectrice la 1 MHz | 0,03—0,065 |
| Rigiditatea dielectrică, MV/m | 14 |
| Absorbţia de apă în 24 h, % | 0,1 |
| Pierderile de masă, 72 h la 82°C, % | 2 |
| Contracţia la presare, % | 0,15—2,5 |
| Viscozitatea soluţiei 2% în *o*-diclorobenzen la 120°C, mm·s/m² | 0,95±0,01 |

*Tabelul 3*

**Viteza transmisiei de gaze a filmelor plastice la 23°C**

| Tipul de film | Permeabilitatea, cm³/m² (24 h; 1 atm) | | |
|---|---|---|---|
| | $O_2$ | $N_2$ | $CO_2$ |
| Acetat de celuloză | 350 | 1 500 | 7 800 |
| Metilceluloză | 1 300 | 450 | 6 800 |
| Polietenă, densitate 0,917 | 2 700 | | |
| Polietenă, densitate 0,960 | 1 600 | 440 | |
| Polietilentereftalat | 50 | 8,4 | 240 |
| Polistiren | 4 500 | 640 | 11 000 |
| PVC plastifiat | 190—3100 | 53—810 | 390—11 000 |
| PVC rigid | 120 | 20 | 320 |
| Cauciuc clorurat | 390 | 62 | 1 100 |
| Copolimer clorură de viniliden/clorură de vinil | 16 | 2,5 | 50 |
| Copolimer SAN | 900 | 120 | 2 800 |

*Latexurile vinilidenice*, obţinute prin polimerizare în emulsie şi conţinînd peste 50% copolimer, se utilizează, mai ales, la acoperirea hîrtiei, a cartonului, a textilelor, în scopul impermeabilizării (la grăsimi, uleiuri şi arome, în cazul hîrtiei), sau/şi pentru a le face termosudabile. Pentru ca pelicula de protecţie obţinută din latex să fie flexibilă şi să aibă o aderenţă la suport cît mai mare, în componenţa c.e. de v. clorură de vinil se mai introduc monomeri acrilici (2—10%) şi anhidridă maleică (1—5%). Latexurile destinate acoperirilor cu proprietăţi de impermeabilizare deosebite trebuie să aibă un conţinut cît mai ridicat, pînă la 90%, de clorură de viniliden în compoziţia copolimerului. Pentru prevenirea cristalizării unui astfel de copolimer chiar în starea de latex, copolimerul trebuie să aibă particule cît mai mici (1000—1200 Å), cu o distribuţie a granulometriei cît se poate de îngustă.

*Bibl.:* *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 14, Interscience Publishers, New York, 1971; *Encyclopedia polimerov*, vol. I, Sovietskaia Enţiclopedia, Moskva, 1972; *Mat. Plast. Elast.* (Milano), nr. 6, 1982, p. 376—377.

**COPOLIMERII ETENEI**, copolimeri ce conţin etenă ca monomer principal. Pot fi: statistici, bloc sau grefaţi.

*COPOLIMERII STATISTICI.* În funcţie de conţinutul şi natura comonomerului, sînt cristalini sau amorfi. Pentru obţinerea copolimerilor se poate folosi, în principiu, oricare din procedeele aplicate la obţinerea polietenei. Uşurinţa de copolimerizare a etenei este reflectată de valorile rapoartelor de copolimerizare (tabelul 1). Din punctul de vedere al proprietăţilor termo-mecanice, aceşti copolimeri pot fi materiale plastice sau elastice.

Elastomerii etenici sînt, în principal, copolimeri statistici amorfi, solubili în propenă, în compoziţia cărora $m_1$ şi $m_2$ au acelaşi ordin de mărime. Ei formează o grupă aparte de materiale. Copolimerii plastici se pot împărţi, la rîndul lor, în copolimeri cu comonomeri nepolari, în special α-olefine, şi copolimeri cu comonomeri polari.

*Copolimerii plastici ai etenei cu α-olefine* sînt materiale parţial cristaline, obţinute prin copolimerizare statistică sau bloc-copolimerizare. Copolimerii statistici se obţin prin copolimerizare cu cantităţi reduse (0,2—5%) de propenă, 1-butenă, hexenă etc., prin oricare dintre procedeele aplicate la obţinerea polietenei (v. *Polietenă*) şi reprezintă, de fapt, polietene modificate. Compoziţia copolimerilor statistici şi ordinea de adiţie a comonomerului depind de compoziţia amestecului de comonomeri, precum şi de procedeul de polimerizare, inclusiv de natura catalizatorului (iniţiatorului) care determină

*Tabelul 1*

**Rapoartele de reactivitate în copolimerizarea etenei ($M_1$, $r_1$) cu diverşi comonomeri ($M_2$, $r_2$)**

| $M_2$ | $r_1$ | $r_2$ | Temperatura °C | Procedeul de polimerizare |
|---|---|---|---|---|
| Propenă | 76 | | | $HfCl_4-Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ |
| Propenă | 61 | | | $ZrCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ |
| Propenă | 37 | | | $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$ |
| Propenă | 33,36 | 0,032 | | $TiCl_4-Al(C_6H_{13})_3$ |
| Propenă | 15,72 | 0,110 | | $TiCl_3-Al(C_6H_{13})_3$ |
| Propenă | 7,08 | 0,088 | 50... ...80 | $VCl_4-Al(C_6H_{13})_3$ |
| Propenă | 5,61 | 0,145 | | $VCl_3-Al(C_6H_{13})_3$ |
| Propenă | 14,80 | 0,037 | | $VOCl_3-Al(i-C_4H_9)_2Cl$ |
| Propenă | 3,2 | 0,62 | ~200 | Radicalic, $P =$ $= 150$ MPa |
| 1-Butenă | 3,2 | 0,64 | ~200 | Radicalic, $P =$ $= 150$ MPa |
| *i*-Butenă | 2,1 | 0,49 | ~200 | Radicalic, $P =$ $= 150$ MPa |
| Metacrilat de metil | 0,2 | 17 | 150 | Presiune înaltă |
| Acetat de vinil | 1,07 | 1,09 | 90 | $P = 100$ MPa |
| Clorură de vinil | 0,24 | 3,6 | 90 | $P = 100$ MPa |
| Stiren | 0,007 | 345 | | |
| Acrilonitril | 0 | 7 | 20 | |
| Anhidridă maleică | 0 | 0 | 100 | |
| Oxid de carbon | 0,75 | 0 | 240 | |

valorile $r_1$ şi $r_2$. Masa mol. medie şi distribuţia maselor mol. se reglează ca la polietenă, prin intermediul temperaturii presiunii şi, mai cu seamă, al regulatorilor de catenă. Copolimerizarea radicalică la presiune înaltă se realizează la 140—280 MPa şi 160...350°C, în prezenţă de oxigen, alchilperoxizi, alchilhidroperoxizi, dialchilperoxizi. În acest caz, deoarece produsul $r_1r_2 > 1$, se manifestă o oarecare tendinţă de formare a bloc-copolimerilor. În fapt, comonomerul acţionează în mare măsură ca întrerupător de catenă şi se regăseşte cu precădere la capetele macromoleculelor. Mai uşor decurge copolimerizarea statistică pe complecşi de coordinare, prin mecanism iono-coordinativ. În cazul unor sisteme catalitice Ziegler-Natta se îndeplineşte condiţia de copolimerizare „ideală", $r_1r_2 = 1$, astfel încît ecuaţia de compoziţie a copolimerilor devine

$$\frac{m_1}{m_2} = r_1 \frac{M_1}{M_2}.$$

În general, $r_1$ şi $r_2$ depind de natura metalului de tranziţie şi variază nesemnificativ în funcţie de natura cocatalizatorului organo-metalic (v. tabelul 1). Copolimerizarea iono-coordinativă se realizează, în general, în suspensie în hidrocarburi alifatice la presiune joasă (0,5—1,0 MPa) şi 60...80°C, pe catalizatori Ziegler-Natta insolubili, întocmai ca şi homopolimerizarea etenei. Se pot obţine, de asemenea, copolimeri la presiune şi temperatură mai ridicate (> 2 MPa şi >135°C), în sistem omogen de topitură de polimer dizolvată în solvent hidrocarbonat, în prezenţă de complecşi catalitici pe bază de vanadiu. Mai rar se fabrică **c. e.** prin procedeul numit de presiune medie (3,0—5,0 MPa), în prezenţă de catalizatori oximetalici, din cauza reactivităţii scăzute a α-olefinelor pe aceşti catalizatori.

**Proprietăţile şi utilizările copolimerilor statistici.** Prezenţa α-olefinei în catena de polietenă reduce densitatea (fig. 1), gradul de cristalinitate, modulul de elasticitate şi rigiditatea polimerului, dar măreşte permeabilitatea la gaze/vapori, elasticitatea, alungirea la rupere, rezistenţa la fisurare şi la oboseală. **C. e.**, deşi posedă proprietăţi de rezistenţă intrinseci mai slabe ca polietena, au o durabilitate în exploatare mai mare. Cîteva dintre proprietăţile copolimerilor obţinuţi la presiune joasă (pe catalizatori Ziegler-Natta) sau medie (catalizatori oximetalici) sînt prezentate în tabelul 2. Copolimerii

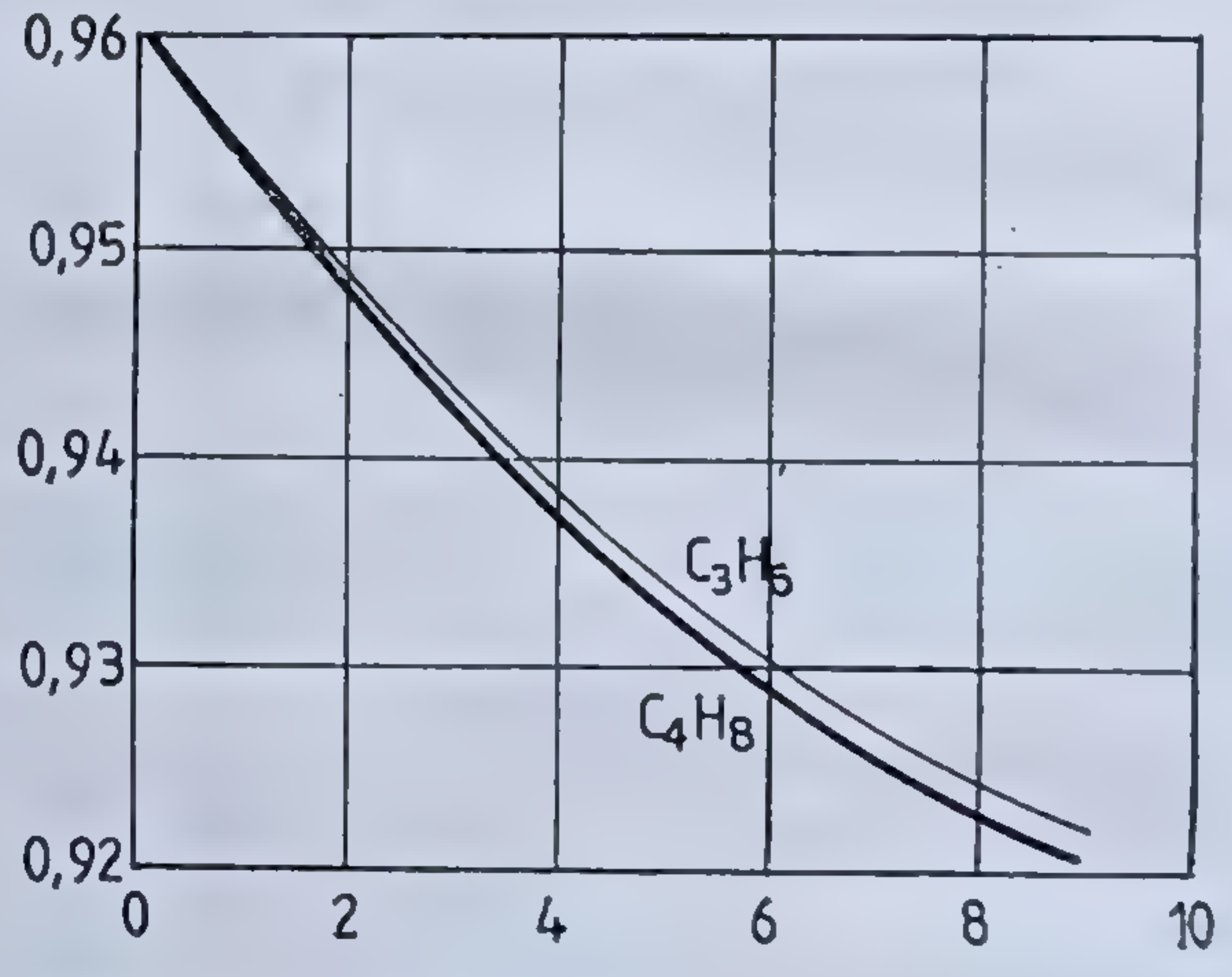


Fig. 1. Relaţia dintre conţinutul de comonomer şi densitate la copolimerii etenei cu $C_3H_3$ şi $1-C_4H_4$. (Abscisa : comonomer în copolimer, % gr. ; ordonata : densitatea copolimerului).

*Tabelul 2*

**Proprietăţile copolimerilor etenei cu 0,2—2,0 % gr. α-olefine obţinuţi la presiune joasă sau medie, cu indice de curgere în topitură (I) şi densitate (d) diferite**

| Proprietatea | Presiune joasă | | | | Presiune medie | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I=0,2-1,5$ | $I=0,2-20$ | | | $I=0,2-1,0$ | $I=0,2-10$ | | |
| | $d=0,934$ | $d=0,945$ | $d=0,950$ | $d=0,955$ | $d=0,935$ | $d=0,945$ | $d=0,950$ | $d=0,955$ |
| Limita de curgere, $MN/m^2$ | 15—25 | 18—27 | 21—30 | 22—30 | 18—25 | 20—28 | 25—30 | 28—32 |
| Alungirea relativă, % | >800 | >800 | >800 | >800 | 800 | 800 | 800—400 | 800—400 |
| Rezistenţa la fisurare sub tensiune, h | >3 000 | >1000→5 | >500→5 | >500→3 | >600 | >500→5 | >400→5 | >200→3 |
| Rezistenţa la şoc (epruvetă crestată) $kJ/m^2$ | Fără rupere | 150—10 | 100—6 | 90—3 | 50 | 40—10 | 35—8 | 30—3 |

statistici cristalini ai eteni cu α-olefine se folosesc la fabricarea de recipienţi pentru produse chimice, inclusiv pesticide, ţevi, folii, monofilamente, articole de uz casnic, izolaţii de cabluri şi conductori.

*Bloc-copolimerii etenei cu α-olefine* sînt materiale cu grad ridicat de cristalinitate, obţinute pe catalizatori Ziegler-Natta. Formarea acestora se dirijează, în principal, din modul de alimentare cu comonomeri a sistemului de polimerizare. Alimentînd succesiv, la intervale de timp bine determinate, etenă, apoi α-olefine sau amestec etenă + α-olefină, se formează macromolecule alcătuite din blocuri lungi de polietenă alternate cu blocuri de poli-α-olefină sau de copolimer statistic amorf etenă-α-olefină. În instalaţiile industriale cu flux continuu, acest lucru se realizează în cîteva reactoare succesive de polimerizare, prin alimentarea diferenţiată a fiecărui reactor, cu sau fără degazare intermediară. Bloc-copolimerii etenei cu conţinut redus de comonomer au, în general, aceleaşi proprietăţi şi, deci, utilizări ca şi copolimerii statistici. O grupă aparte o formează bloc-copolimerii etenei cu cantităţi mari de propenă, alcătuiţi din blocuri lungi de polipropenă izotactică alternate cu blocuri lungi de polietenă (v. *Polialomeri*).

C. E. *CU MONOMERI POLARI.* Cei mai importanţi reprezentanţi sînt copolimerii statistici etenă-acetat de vinil, în care acetatul de vinil poate varia de la 2—3% la 40%, sau chiar mai mult. Deoarece în acest amestec $r_1 = r_2$, copolimerizarea decurge uşor prin mecanism radicalic, propriu monomerilor polari, conducînd la formarea de copolimeri cu grad ridicat de omogenitate compoziţională. Copolimerii cu max. 20—25% acetat de vinil reprezintă materiale cu utilizări ca atare, ca polietenă modificată, şi se obţin industrial ca variante de polietenă de presiune înaltă, prin mecanism radicalic. Aceşti copolimeri sînt materiale transparente, elastice, cu aderenţă remarcabilă la diferite suporturi, dar cu rezistenţă la solvenţi şi proprietăţi dielectrice mai slabe ca ale polietenei. Proprietăţile lor variază cu conţinutul de acetat de vinil (tabelul 3). Ei concurează în utilizare polimerii vinilici plastifiaţi, fără a conţine plastifiant, precum şi unele cauciucuri vulcanizate. Se prelucrează sub formă de folii cu transparenţă deosebită, furtunuri flexibile, articole de uz casnic etc. Copolimerii cu >20—25% acetat de vinil se obţin, de asemenea, prin mecanism radicalic, dar la presiuni mult mai reduse (30—40 MPa) şi constituie o grupă aparte de materiale. Ei nu se prelucrează ca atare, ci se folosesc ca adaosuri la alte materiale plastice pentru îmbunătăţirea prelucrabilităţii şi a rezistenţei la şoc, precum şi ca materiale de acoperire (hot-melt pentru hîrtie), adezivi în ind. mobilei, a încălţămintei, în poligrafie ş.a. Copolimerii statistici ai etenei cu alţi monomeri polari au o importanţă redusă. Dintre aceştia trebuie totuşi remarcaţi aşa-numiţii ionomeri, săruri metalice ale copolimerilor etenă-acid acrilic, materiale cu proprietăţi speciale (v. *Ionomeri*). În cantităţi neinsemnate se obţin copolimeri grefaţi ai etenei, prin grefarea pe suport polietilenic a unor polimeri cu deosebire polari (poliacrilonitril, policlorură de vinil). De regulă, grefarea este folosită ca mijloc de modificare a suprafeţei polietenei pentru a-i conferi, de exemplu, adezivitate sau colorabilitate sporite.

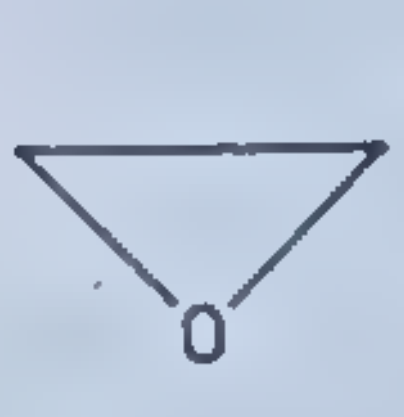
*Tabelul 3*

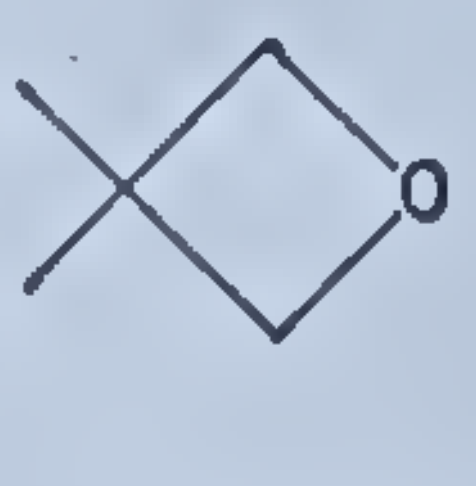
**Proprietăţile copolimerilor etenei cu acetat de vinil**

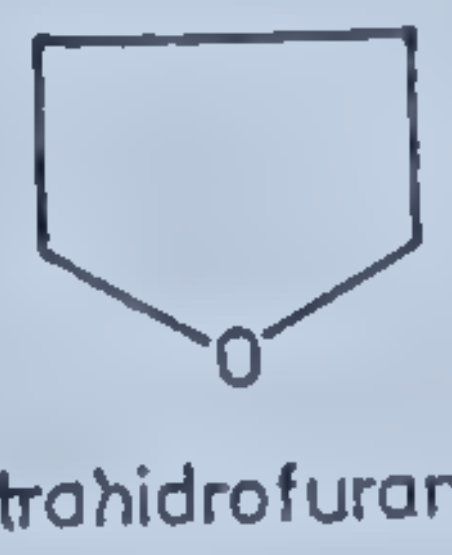
| Proprietatea | Conţinutul de acetat de vinil, % gr. | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 5—7 | 9—14 | 17—22 | 24—30 |
| Densitatea, g/cm³ | 0,903 | 0,934 | 0,944 | 0,950 |
| Indice de curgere în topitură, g/10 min | 1—5 | 2—10 | 25—70 | 100...300 |
| Temperatura de fragilitate, °C | —100 | —100 | — 50 | — |
| Rezistenţă la tracţiune, MN/m² | 15— 12 | 14— 10 | 12— 8 | 5—4 |
| Alungirea relativă, % | 900—700 | 800—600 | 800—700 | 600—500 |
| Temperatura Vicat, °C | 96,5 | 85 | 50 | 30 |
| Duritatea Shore | 98 | 90 | 85 | 76 |
| Tangenta unghiului de pierderi dielectrice la 1 MHz | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| Permeabilitatea dielectrică la 1 MHz | 2,4 | 2,6 | 2,8 | 3,0 |
| Rigiditatea dielectrică, kV/mm | 35 | 34 | 34 | 33 |

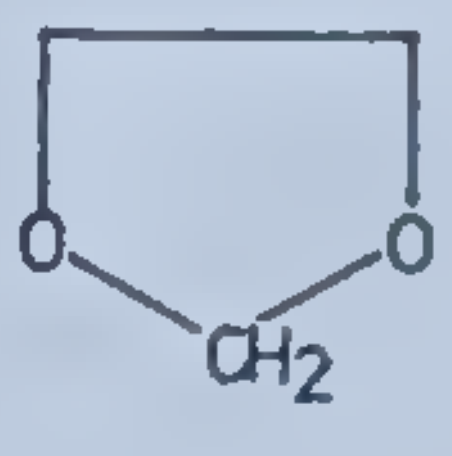
*Bibl.* : *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, vol. 6, Interscience Publishers, New York, 1967 ; *Enţiklopedia polimerov*, vol. 3, *Sovietskaia Enţiklopedia*, Moskva, 1977 ; Cobianu, N., Vasilescu, D. S., *Copolimerizare*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

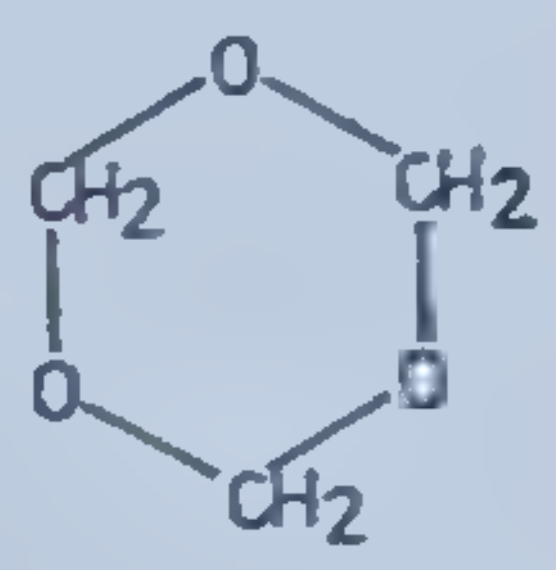
**COPOLIMERII ETERILOR CICLICI**, $[O-(CR_2)_n-$ $-O-(CR_2)_m]_x$, compuşi macromoleculari obţinuţi prin copolimerizarea cu deschidere de inel a eterilor ciclici. Monomerii eterilor ciclici care participă în reacţia de copolimerizare pot diferi atît prin dimensiunea ciclului, cît şi prin numărul de atomi de oxigen, ca de exemplu:


etilenoxid

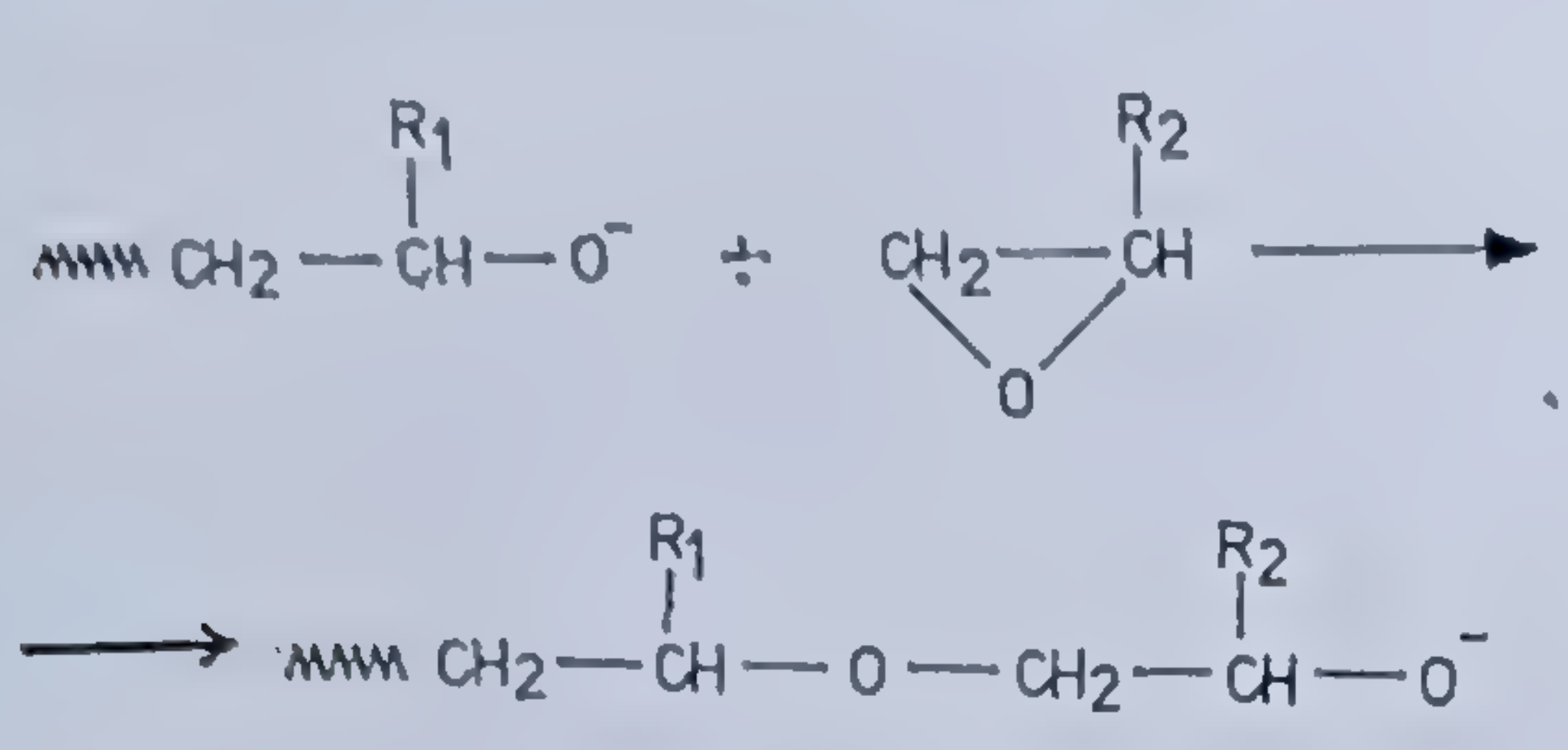

oxetan


tetrahidrofuran

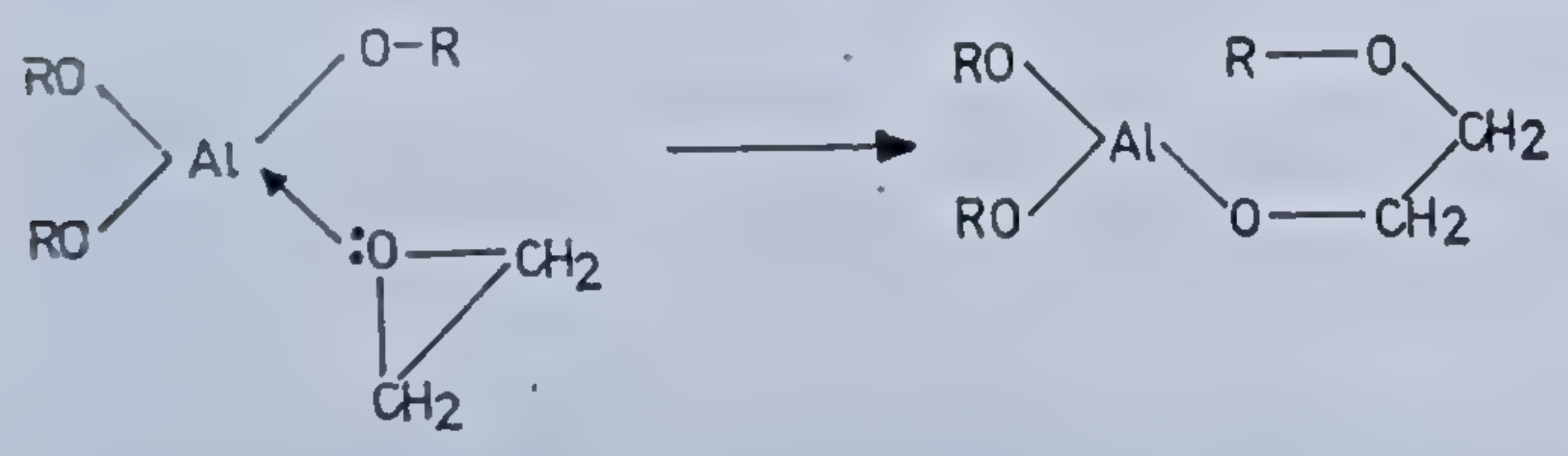

dioxolan


trioxan

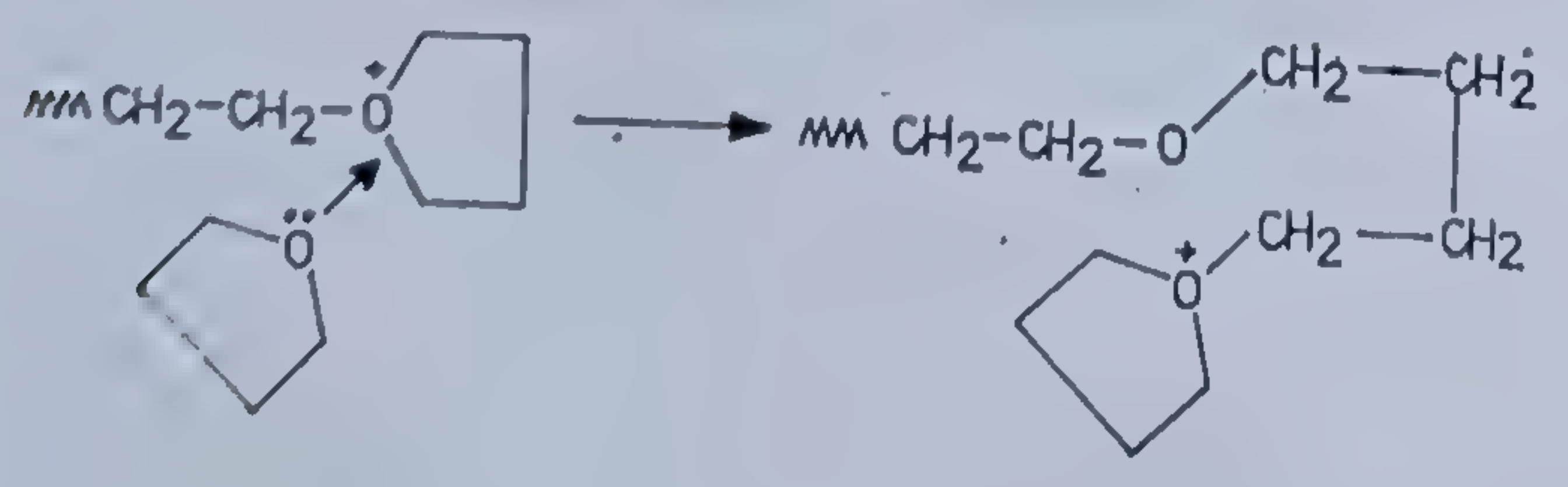
În mod obişnuit copolimerizarea eterilor ciclici are loc prin mecanism cationic, sub influenţa catalizatorilor de tip acid: $BF_3Et_2O$, $HClO_4-H_2O$, $SnCl_4$ $AlEt_3-H_2O$ etc. Fac excepţie epoxizii, care pot copolimeriza atît prin intermediari cationici, cît şi prin mecanism anionic; în acest ultim caz se folosesc hidroxizi sau alcoxizi în calitate de catalizatori. Reacţia de copolimerizare anionică a epoxizilor evoluează „pas cu pas", masa moleculară crescînd paralel cu conversia; în absenţa unui agent de transfer procesul decurge fără reacţii de întrerupere, după schema polimerilor vii. Deschiderea ciclului epoxidic, în reacția de propagare, se realizează prin atacul ionului alcoxid asupra grupei metilenice:



Structura copolimerilor obținuți prin cataliză anionică poate fi modelată în funcție de modul de conducere a procesului. Dacă se supune reacției de polimerizare amestecul comonomerilor se obțin copolimeri statistici. Bloc-copolimerii se pot sintetiza prin adiția succesivă a monomerilor în mediul de reacție. Pentru evitarea secvențelor cu structuri statistice este necesar ca introducerea celui de al doilea monomer să se facă după ce primul monomer s-a consumat integral în reacție. Polimerizarea cu alcoxizi de aluminiu reprezintă un exemplu tipic de polimerizare anionic coordinativă. Densitatea electronică la atomii de carbon ai ciclului epoxidic scade, în timp ce caracterul anionic al oxigenului alcoxidic crește. Ambele efecte concurează pentru adiția grupei alcoxidice la ciclul epoxid și la deschiderea acestuia:



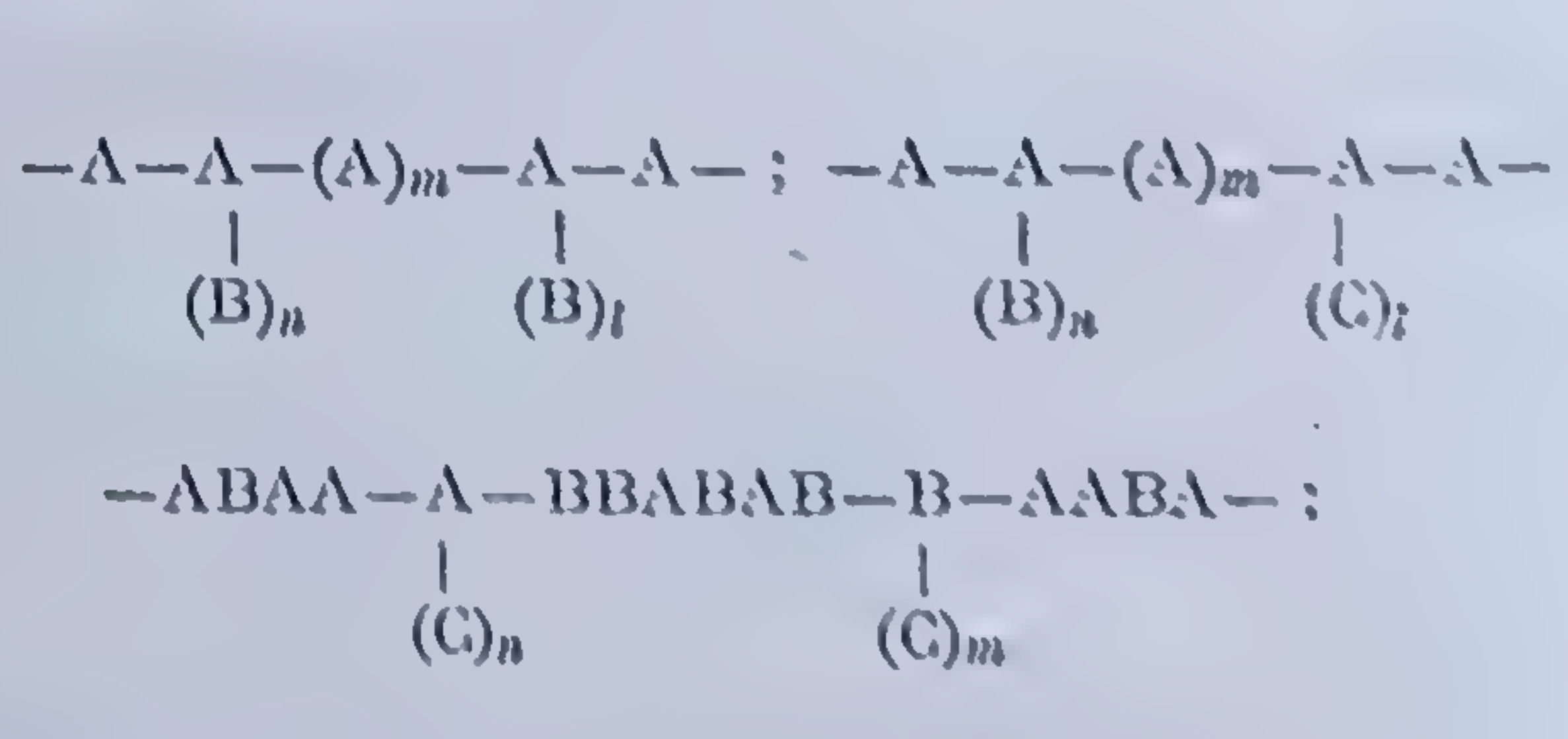
Sînt cunoscute și alte sisteme catalitice mai complexe și deosebit de eficiente în polimerizarea epoxizilor, ca de exemplu: $AlEt_3$ — apă, $AlEt_3$ — acetilacetonă, $AlEt_3$ — acetilacetonă-apă, $AlEt_3$-dimetilglioximă. Masa moleculară a copolimerilor obținuți cu aceste sisteme este uneori deosebit de ridicată. Reacția implică o etapă de complexare a epoxidului cu centrul activ. Speciile active în copolimerizarea cationică a eterilor ciclici sînt ioni de oxoniu:



Activitatea eterilor ciclici ca monomeri în reacția de copolimerizare este determinată de bazicitatea oxigenului eteric și de tensiunea în ciclu. Valorile constantelor de copolimerizare a eterilor ciclici, așa cum rezultă din determinările experimentale care folosesc ecuația de compoziție a copolimerizării, depind atît de natura monomerilor, cît și de natura catalizatorului și a solventului. Acest efect este specific copolimerizării cationice în care natura contraionului, gradul de solvatare al acestuia de către solvent sau monomer au o importanță hotărîtoare asupra reactivității centrului activ față de monomerii ce participă la reacția de copolimerizare. Aceasta constituie una dintre cele mai importante deosebiri dintre copolimerizarea eterilor ciclici și procesele de copolimerizare radicalică, în care constantele de reactivitate depind numai de monomerii ce participă la reacție. Pe de altă parte, în unele cazuri, ca de exemplu în polimerizarea trioxanului, atît distribuția maselor moleculare, cît și cea a unităților structurale ale monomerilor ce iau parte la copolimerizare sînt determinate, în principal, de procesele intra- și intermoleculare de transfer cu polimerul și nu de vitezele relative cu care cei doi monomeri reacționează cu centrul activ. Reacțiile de transfer cu polimerul sînt procese la echilibru (fig. 1). Ele au ca efect global o reorganizare a diferitelor fragmente de catenă. Din acest motiv atît distribuția maselor moleculare, cît și a unităților celor doi monomeri din catena polimeră sînt determinate de intensitatea acestor reacții și nu cinetic. În ultimul timp **c.e.c.** și-au găsit numeroase utilizări practice, cum ar fi de exemplu copolimerii trioxanului utilizați ca material plastic, copolimerul propen-oxid-epiclorhidrină — elastomer cu proprietăți speciale, copolimerul etilen-oxidului cu propenoxidul — emulgator, copolimerii propenoxidului și tetrahidrofuranului — intermediari în fabricarea poliuretanilor etc.

*Bibl.*: Furukawa, J. și Saegusa, T., *Polymerization of Aldehides and Oxides*, John Wiley, New York, 1963; Vogl, O. și Furukawa, J., *Polymerization of Heterocyclies*, Marcel Dekker, New York, 1963; Frisch, K. și Reegen, S., *Ring — opening Polymerization*, Marcel Dekker, New York, 1969.

**COPOLIMERII GREFAȚI**, compuși macromoleculari cu structură ramificată, în care catena de bază și lanțurile laterale se deosebesc după compoziția chimică sau după structură. Diferitele tipuri de **c.g.** pot fi ilustrate de următoarele scheme:



$$-\underset{\underset{(B)_n}{|}}{A}-A-(A)_m-\underset{\underset{(B)_l}{|}}{A}-A- \; ; \; -\underset{\underset{(B)_n}{|}}{A}-A-(A)_m-\underset{\underset{(C)_l}{|}}{A}-A-$$

$$-ABAA-\underset{\underset{(C)_n}{|}}{A}-BBABAB-\underset{\underset{(C)_m}{|}}{B}-AABA- \; ;$$

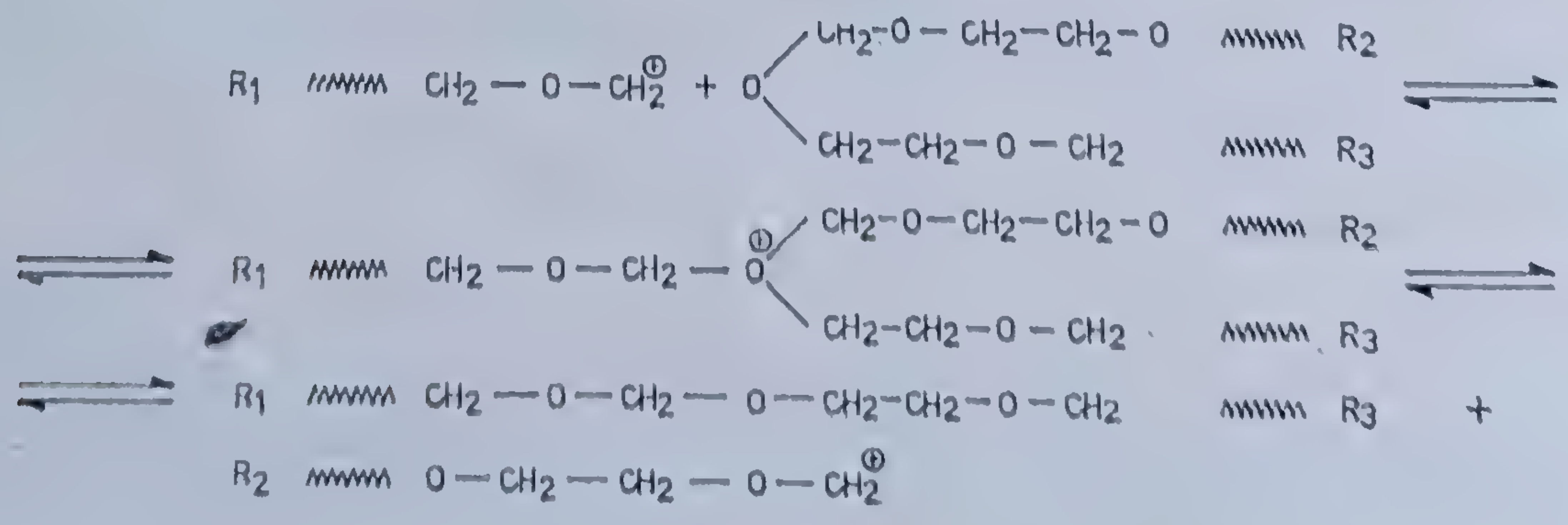
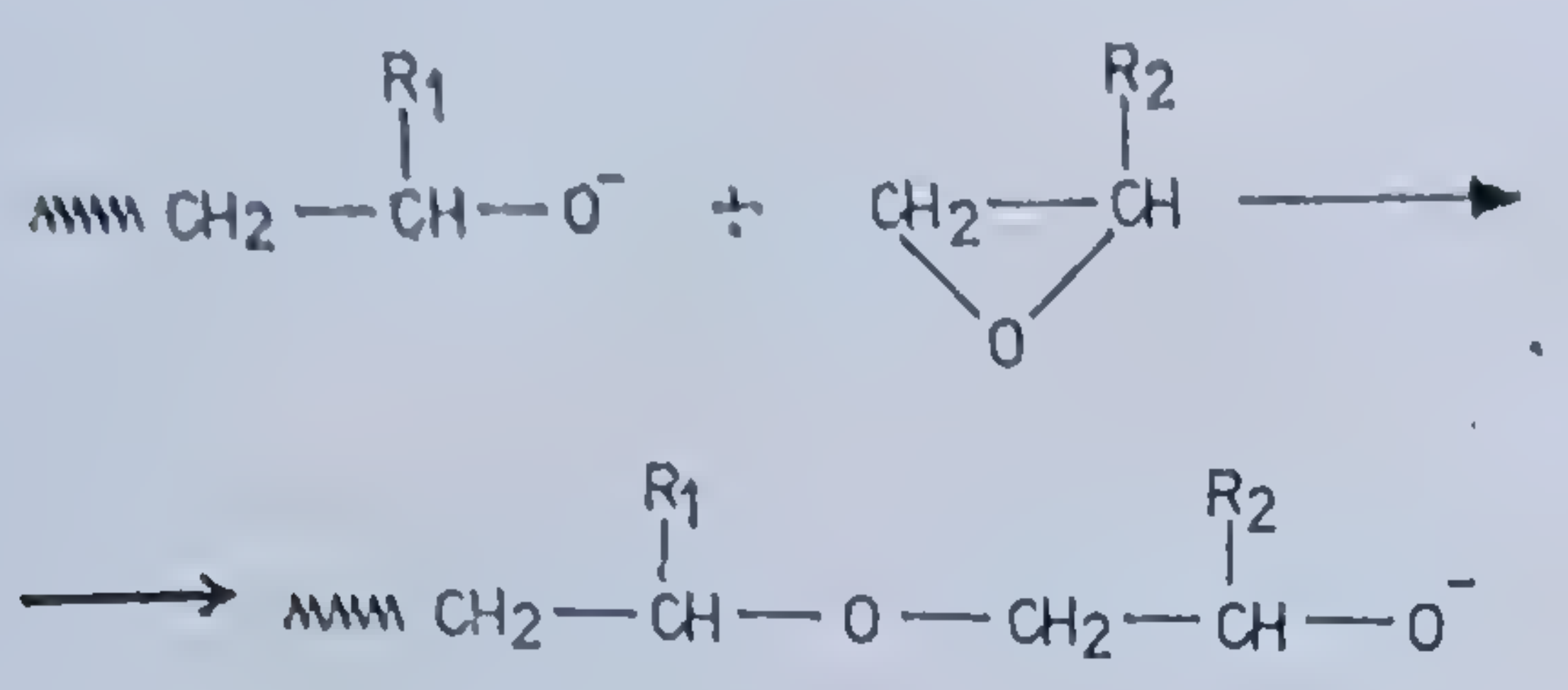
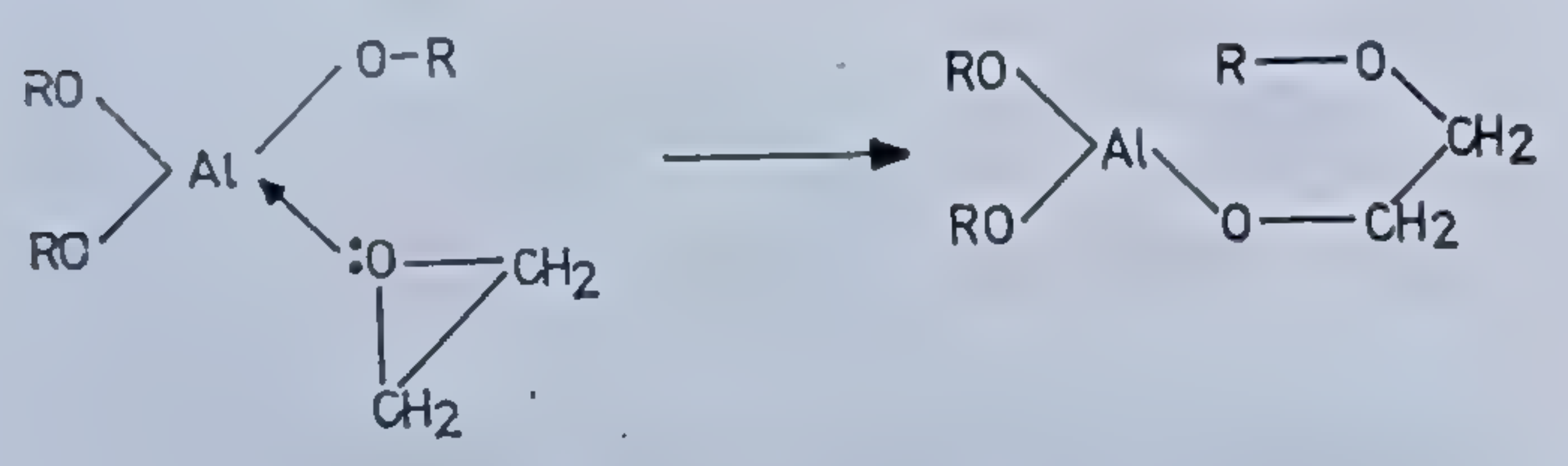


Fig. 1

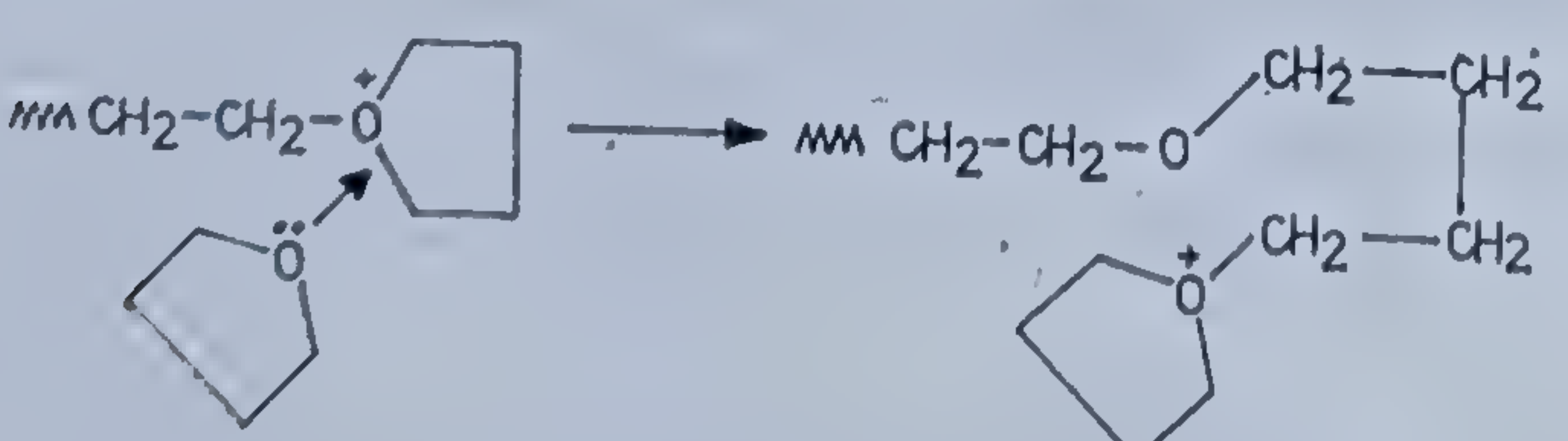
de întrerupere, după schema polimerilor vii. Deschiderea ciclului epoxidic, în reacția de propagare, se realizează prin atacul ionului alcoxid asupra grupei metilenice:



Structura copolimerilor obținuți prin cataliză anionică poate fi modelată în funcție de modul de conducere a procesului. Dacă se supune reacției de polimerizare amestecul comonomerilor se obțin copolimeri statistici. Bloc-copolimerii se pot sintetiza prin adiția succesivă a monomerilor în mediul de reacție. Pentru evitarea secvențelor cu structuri statistice este necesar ca introducerea celui de al doilea monomer să se facă după ce primul monomer s-a consumat integral în reacție. Polimerizarea cu alcoxizi de aluminiu reprezintă un exemplu tipic de polimerizare anionic coordinativă. Densitatea electronică la atomii de carbon ai ciclului epoxidic scade, în timp ce caracterul anionic al oxigenului alcoxidic crește. Ambele efecte concurează pentru adiția grupei alcoxidice la ciclul epoxid și la deschiderea acestuia:



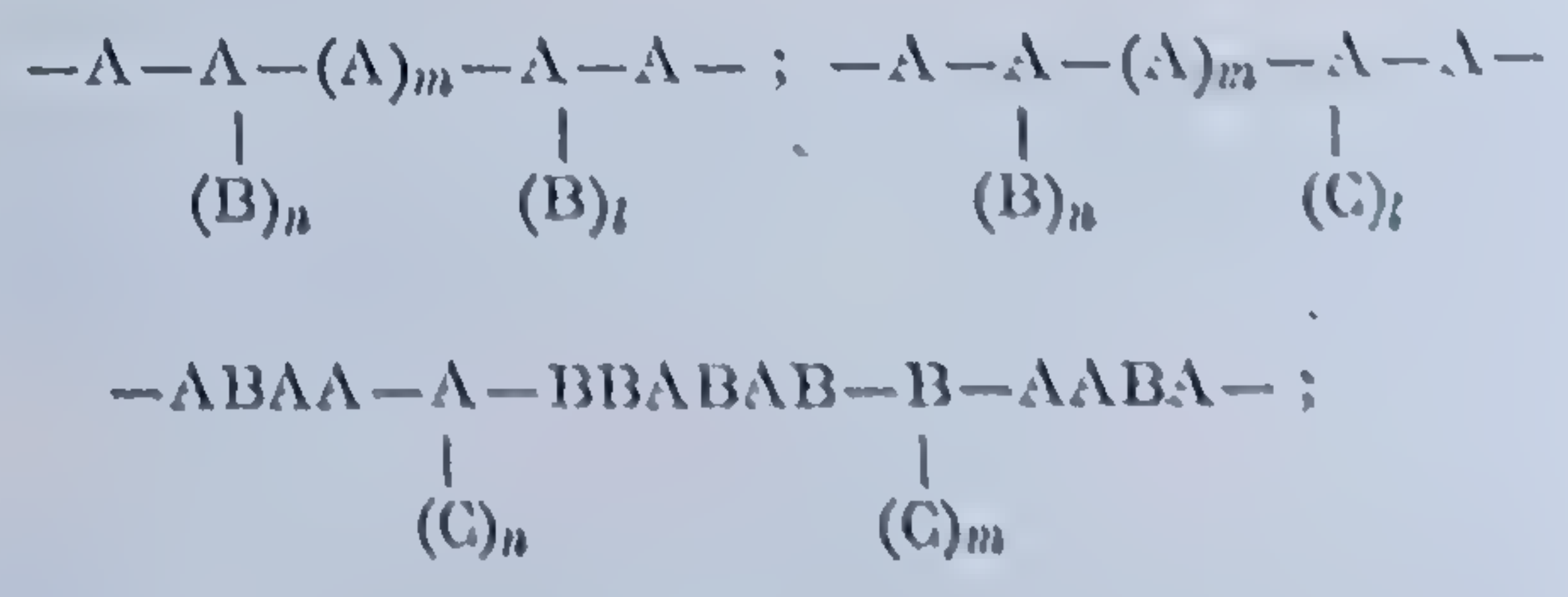
Sînt cunoscute și alte sisteme catalitice mai complexe și deosebit de eficiente în polimerizarea epoxizilor, ca de exemplu: $AlEt_3$ — apă, $AlEt_3$ — acetilacetonă, $AlEt_3$ — acetilacetonă-apă, $AlEt_3$-dimetilglioximă. Masa moleculară a copolimerilor obținuți cu aceste sisteme este uneori deosebit de ridicată. Reacția implică o etapă de complexare a epoxidului cu centrul activ. Speciile active în copolimerizarea cationică a eterilor ciclici sînt ioni de oxoniu:



Activitatea eterilor ciclici ca monomeri în reacția de copolimerizare este determinată de bazicitatea oxigenului eteric și de tensiunea în ciclu. Valorile constantelor de copolimerizare a eterilor ciclici, așa cum rezultă din determinările experimentale care folosesc ecuația de compoziție a copolimerizării, depind atît de natura monomerilor, cît și de natura catalizatorului și a solventului. Acest efect este specific copolimerizării cationice în care natura contraionului, gradul de solvatare al acestuia de către solvent sau monomer au o importanță hotărîtoare asupra reactivității centrului activ față de monomerii ce participă la reacția de copolimerizare. Aceasta constituie una dintre cele mai importante deosebiri dintre copolimerizarea eterilor ciclici și procesele de copolimerizare radicalică, în care constantele de reactivitate depind numai de monomerii ce participă la reacție. Pe de altă parte, în unele cazuri, ca de exemplu în polimerizarea trioxanului, atît distribuția maselor moleculare, cît și cea a unităților structurale ale monomerilor ce iau parte la copolimerizare sînt determinate, în principal, de procesele intra- și intermoleculare de transfer cu polimerul și nu de vitezele relative cu care cei doi monomeri reacționează cu centrul activ. Reacțiile de transfer cu polimerul sînt procese la echilibru (fig. 1). Ele au ca efect global o reorganizare a diferitelor fragmente de catenă. Din acest motiv atît distribuția maselor moleculare, cît și a unităților celor doi monomeri din catena polimeră sînt determinate de intensitatea acestor reacții și nu cinetic. În ultimul timp c.e.c. și-au găsit numeroase utilizări practice, cum ar fi de exemplu copolimerii trioxanului utilizați ca material plastic, copolimerul propen-oxid-epiclorhidrină — elastomer cu proprietăți speciale, copolimerul etilen-oxidului cu propenoxidul — emulgator, copolimerii propenoxidului și tetrahidrofuranului — intermediari în fabricarea poliuretanilor etc.

*Bibl.:* Furukawa, J. și Saegusa, T., *Polymerization of Aldehides and Oxides*, John Wiley, New York, 1963; Vogl, O. și Furukawa, J., *Polymerization of Heterocyclies*, Marcel Dekker, New York, 1963; Frisch, K. și Reegen, S., *Ring — opening Polymerization*, Marcel Dekker, New York, 1969.

**COPOLIMERII GREFAȚI**, compuși macromoleculari cu structură ramificată, în care catena de bază și lanțurile laterale se deosebesc după compoziția chimică sau după structură. Diferitele tipuri de c.g. pot fi ilustrate de următoarele scheme:



$$-A-\underset{\substack{|\\(B)_n}}{A}-(A)_m-\underset{\substack{|\\(B)_l}}{A}-A-\;;\quad -A-\underset{\substack{|\\(B)_n}}{A}-(A)_m-\underset{\substack{|\\(C)_l}}{A}-A-$$

$$-ABAA-\underset{\substack{|\\(C)_n}}{A}-BBABAB-\underset{\substack{|\\(C)_m}}{B}-AABA-\;;$$

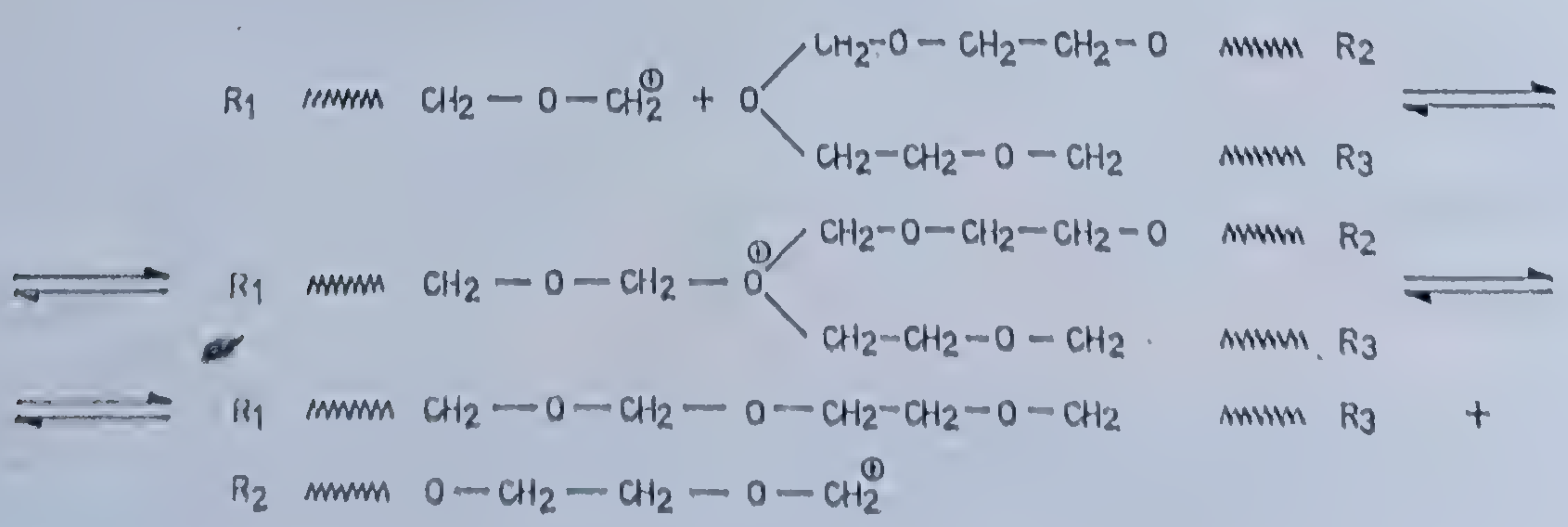
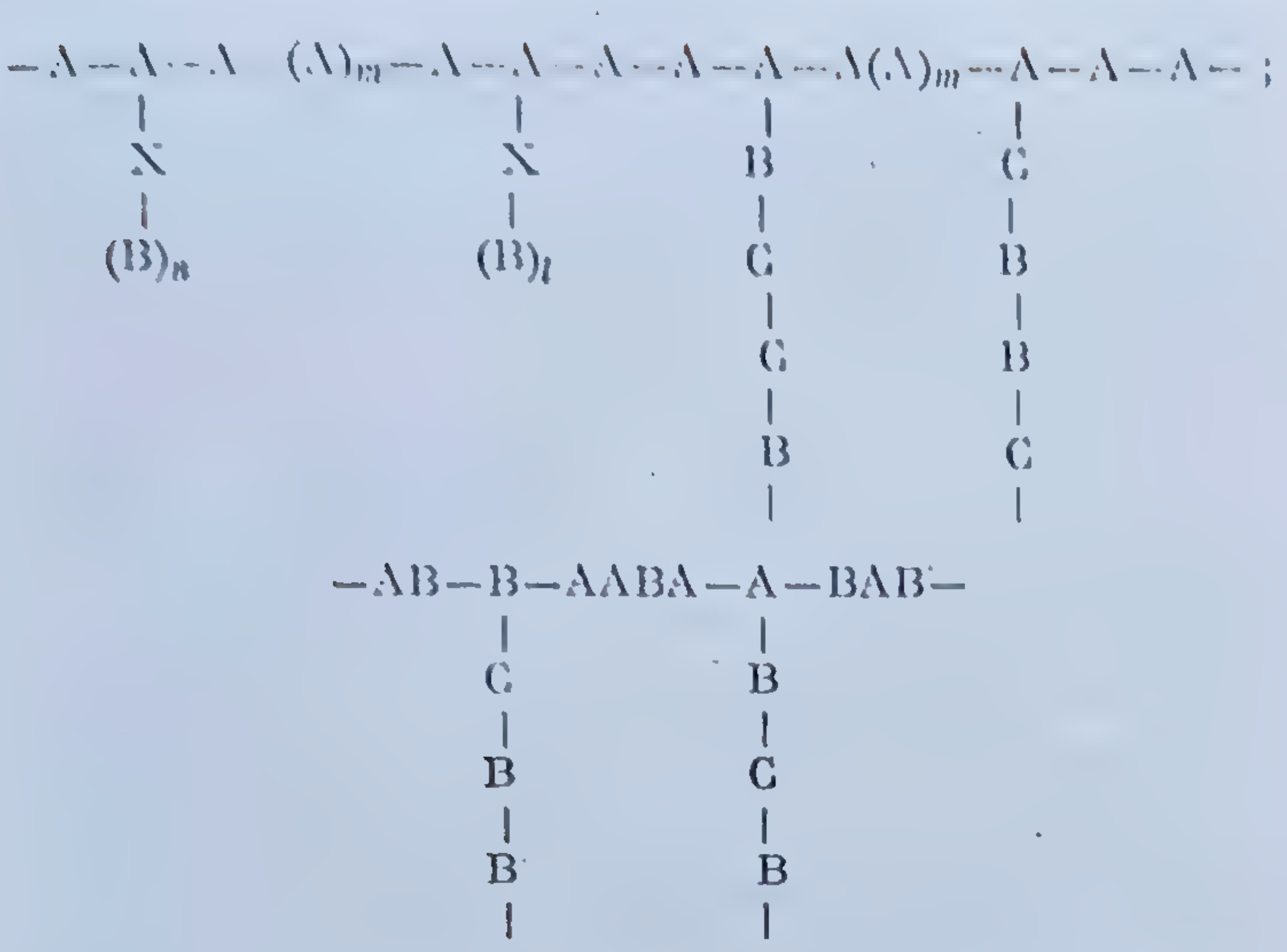


Fig. 1



în care A, B și C sînt unități structurale provenite din monomeri cu structură chimică diferită, X — grupare intermediară de legătură, *n*, *m*, *l* — numărul unităților structurale. După cum se observă din schemele prezentate, catena de bază și grupele laterale pot fi alcătuite din homopolimeri sau copolimeri. Sinteza *c.g.* constituie una din metodele de modificare pe cale chimică a polimerilor și oferă posibilitatea combinării în aceeași macromoleculă a unor catene polimere foarte diferite după proprietăți: carbocatenare și heterocatenare, hidrofobe și hidrofile, flexibile și rigide, regulate și neregulate, naturale și sintetice etc. Datorită acestui fapt, în *c.g.* apar o serie de proprietăți noi, nespecifice componentelor polimerice individuale. Prezența legăturilor chimice între catena de bază și lanțurile laterale elimină posibilitatea separării fazelor, ceea ce face ca *c.g.* să fie sisteme stabile cinetic, în comparație cu amestecurile mecanice ale acelorași componente polimerice. Cu alte cuvinte, *c.g.* asigură compatibilitatea între compușii macromoleculari incompatibili, putînd fi formal asemănați substanțelor tensioactive care se repartizează la interfață. *C.g.* se pot obține prin două procedee de bază: interacțiunea polimerului cu monomerul și interacțiunea diferitelor tipuri de polimeri sau oligomeri (nu mai mult de doi) între ele. În primul caz se obțin centri activi pe catena polimeră (ce va constitui catena de bază), care vor iniția polimerizarea monomerului (sau a amestecului de monomeri), formînd lanțurile laterale. Există și posibilitatea ca polimerul inițial să constituie lanțurile laterale. În acest caz se obțin polimeri cu duble legături terminale, care vor intra în reacția de copolimerizare cu monomerul ce va forma catena de bază. Al doilea tip de reacții se realizează prin întreruperea polimerilor vii (cu centrii activi pe catena de bază) cu ajutorul unor polimeri ce conțin grupe funcționale reactive sau prin recombinarea macroradicalilor obținuți ca rezultat al iradierii cu radiații $\gamma$ sau a destrucției mecanice a amestecurilor de polimeri. Posibilitatea legării în aceeași macromoleculă a unor segmente flexibile și rigide a permis obținerea de mase plastice rezistente la șoc prin grefarea unor monomeri pe polistiren, poliacrilonitril, policlorură de vinil, cauciuc polibutadienic, butadien-nitrilic etc. (de exemplu, copolimerii ABS). Grefarea anumitor monomeri vinilici (stiren, metilmetacrilat, acid metacrilic, acrilonitril) pe cauciuc natural sau sintetic a condus la obținerea unor produși cu rezistențe mecanice ridicate, prin păstrarea proprietăților înalt elastice ale cauciucului. Grefarea este mult utilizată la modificarea proprietăților de suprafață ale polimerilor (pentru fibre și filme). Prin acest procedeu se modifică rigiditatea, termostabilitatea, rezistența chimică și la agenți atmosferici, adeziunea, rezistența la acțiunea microorganismelor, proprietățile electrice și diferite proprietăți fizico-mecanice ale suprafețelor respective. Datorită acestor aspecte obținerea de noi *c.g.* va constitui una din principalele metode de modificare pe cale chimică a polimerilor.

*Bibl.:* *Block and graft copolymerization*, ed. R. J. Ceresa, vol. 1, 2, 1973—1976, *Ențiklopedia polimerov*, Sovietskaia ențiklopedia, vol. 3, Moskva, 1977.

**COPOLIMERII STATISTICI**, copolimeri în care unitățile monomere se distribuie la întîmplare în lungul lanțului macromolecular, iar compoziția copolimerului variază în limite foarte largi. **C.s.** sînt cele mai răspîndite tipuri de produse realizate prin copolimerizare. Se pot obține într-o copolimerizare ideală azeotropă, pentru care $r_1 = r_2 = 1$ (v. *Copolimerii clorurii de vinil*), iar ecuația de compoziție este dată de:

$$d[M_1]/d[M_2] = [M_1]/[M_2] \qquad (1)$$

și într-o copolimerizare ideală fără azeotrop, cu constantele $r_1 = 1/r_2$ și ecuația de compoziție:

$$d[M_1]/d[M_2] = r_1[M_1]/[M_2] \qquad (2)$$

În ultimul caz raportul monomerilor din copolimer diferă întotdeauna de cel corespunzător în amestecul de plecare prin factorul $r_1$. Diagrama de compoziție nu va intersecta niciodată diagonala corespunzătoare copolimerizării ideale azeotrope, însă prezintă simetrie față de normala la această linie (fig. 1, *A*). Structura statistică se obține, de asemenea, în copolimerizările azeotrope neideale, în care ambele constante sînt subunitare. Dacă $r_1 = r_2$, punctul azeotrop se realizează la o compoziție 1 : 1, iar diagrama intersectează diagonala la $f_2 = 0,5$ (fig. 1, *B*). Pentru constante de copolimerizare subunitare, dar diferite între ele ($r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 \neq r_2$), punctul de azeotropie se prezintă deplasat față de abscisa $f_2 = 0,5$, la valori superioare ($r_1 > r_2$) sau inferioare ($r_1 < r_2$) acesteia.
În copolimerizarea neideală fără azeotrop ($r_1 < 1$, $r_2 > 1$ și $r_1 < 1/r_2$) curba de compoziție nu intersectează diagonala, dar, spre deosebire de copolimerizarea ideală fără azeotrop, ca nu mai prezintă simetrie (fig. 1, *C*).

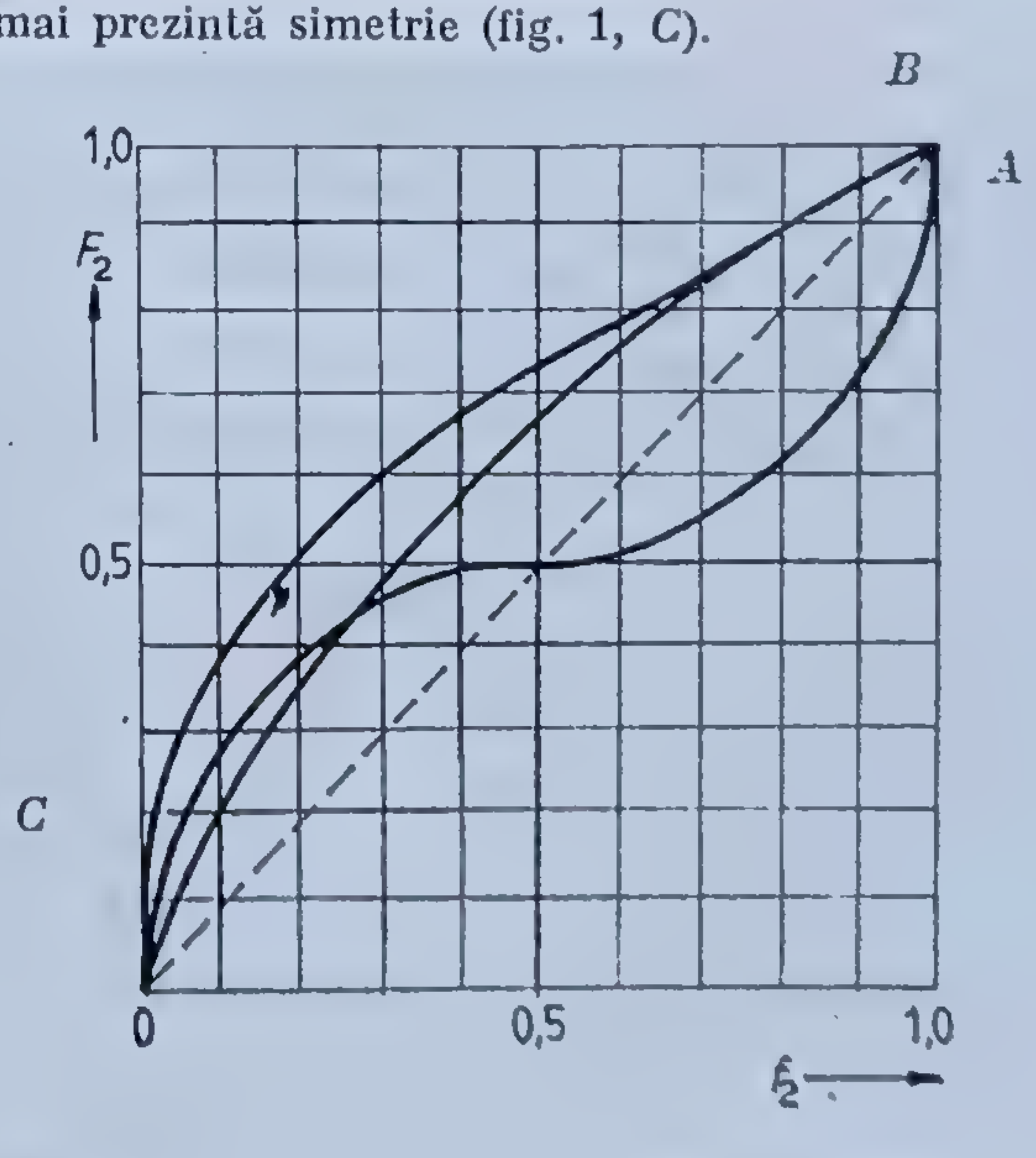


Fig. 1. Diagramele de compoziție ale copolimerizării statistice: *A*. $r_1 = 1/r_2$, $r_2 > 1$; *B*. $r_1 = r_2 < 1$; *C*. $r_1 < 1$; $r_2 > 1$ ($r_1 < 1/r_2$).

Probabilitatea realizării unor c.s. este mult mai mare în cazul sistemelor cu 3 sau mai multe componente. Dat fiind interesul industrial prezentat de copolimerii ternari, ecuația de copolimerizare a unor astfel de sisteme a fost rezolvată cu ajutorul mașinilor electronice și s-au calculat compozițiile diferitelor amestecuri tricomponente. Rezultatele în asemenea cazuri se redau în diagramele triunghiulare. P. Wittmer arată că în sistemele ternare pot fi găsite multe combinații de monomer care să dea azeotrop (fig. 2). În punctul de azeotropie, indiferent de numărul componentelor, compoziția copolimerului este egală cu cea a amestecului de monomeri. Realizarea procesului în aceste condiții se bucură de avantajul producerii unor copolimeri omogeni. Pe parcursul desfășurării reacției de copolimerizare, compoziția copolimerului se modifică din cauza schimbării raportului monomerilor din amestec. Produsul va constitui o sumă a compozițiilor instantanee ale copolimerilor rezultați din diferitele rapoarte ale monomerilor ce s-au succedat pe parcursul procesului. Practic are importanță cunoașterea modului cum se poate preveni schimbarea continuă a compoziției, deoarece scopul final constă în producerea de copolimeri uniformi. Dacă există posibilitatea alegerii combinațiilor de monomeri, se vor selecta cele pentru care parametrii $r_1$ și $r_2$ se apropie de unitate. Evident, cu monomerii ce dau o diagramă cu azeotrop se va proceda la copolimerizarea la această compoziție. În celelalte cazuri se menține raportul monomerilor în amestec prin refacerea cantității celui consumat mai repede. În unele situații, prin adăugarea unui solvent inert se poate regla de asemenea compoziția copolimerului. Pentru a caracteriza relația între structura unui copolimer și proprietățile sale, este necesar să se obțină informații de detaliu privind distribuția secvențelor în lanțul macromolecular. Statistic acest lucru se face cu ajutorul parametrilor $r_1$ și $r_2$ și al probabilităților de înlănțuire a monomerilor într-o anumită ordine. Dintre procedeele experimentale folosite la elucidarea structurii copolimerilor, spectroscopiile IR, $^1$H-RMN și $^{13}$C-RMN s-au dovedit a fi cele mai eficace, deși în unele cazuri literatura citează folosirea metodelor pirolitice. Distribuția secvențială poate fi considerată drept cauză a schimbării însușirilor configuraționale ale copolimerilor în stare de soluție sau a celor termice și mecanice, în stare solidă. De exemplu, la copolimerii stiren-acrilonitril modificarea valorilor de vitrifiere ($T_v$) cu compoziția este foarte complexă. Se înregistrează un maxim și cîteva minime care sînt greu de explicat, avînd în vedere că densitatea și indicele de refracție variază uniform cu temperatura. Ca o explicație a acestei comportări s-a sugerat ideea unei aranjări locale a unităților structurale.

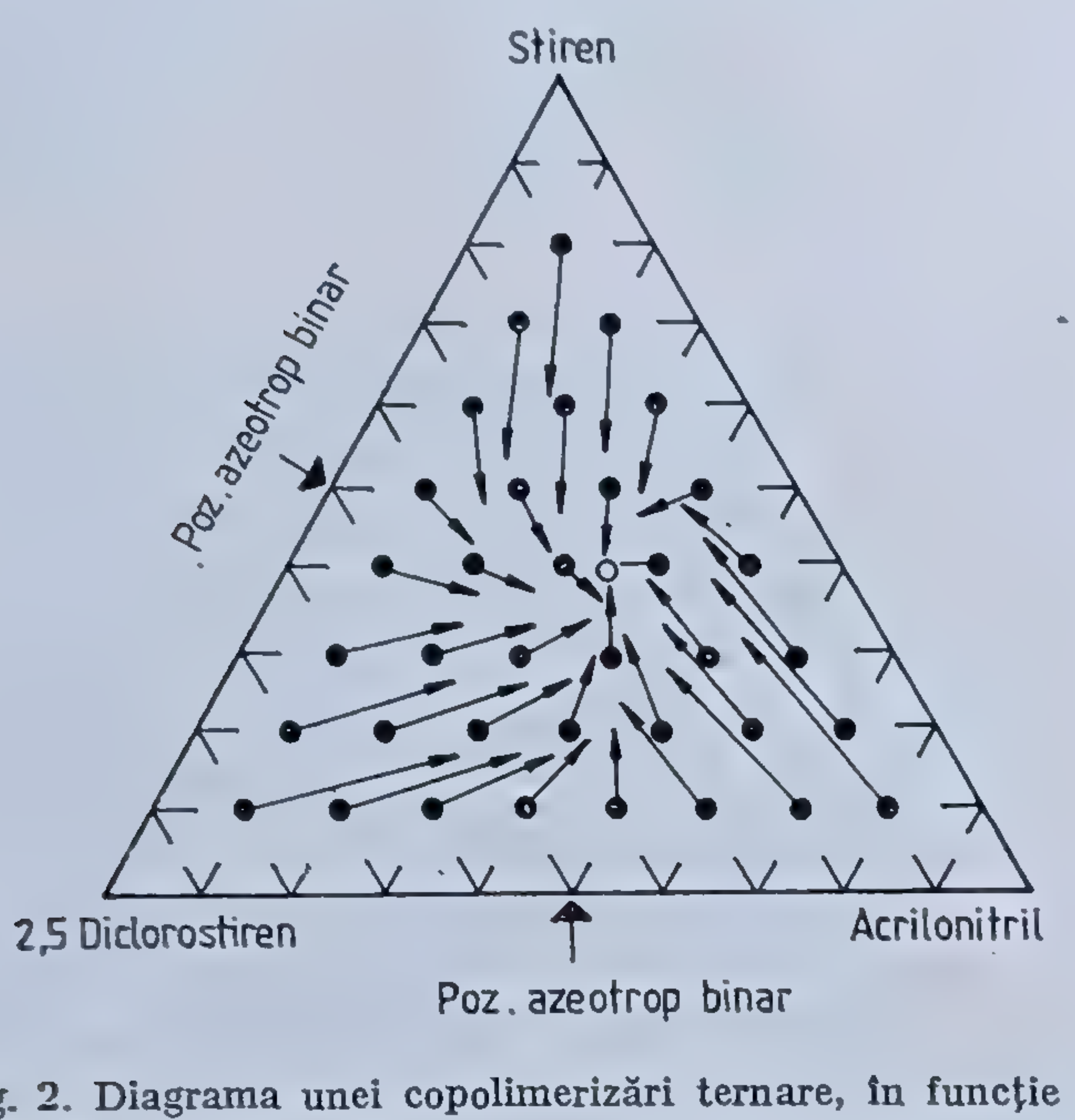


Fig. 2. Diagrama unei copolimerizări ternare, în funcție de alcătuirea amestecului de monomeri. (Punctul de plecare a săgeților corespunde compoziției inițiale a monomerilor, iar vîrful, compoziției copolimerului rezultat.)

Folosirea copolimerilor etenă-propenă (E/P) ca elastomeri face din răspunsul mecanic al produselor din apropierea temperaturii de vitrifiere un parametru de mare importanță în aprecierea însușirilor. Cu toate acestea, schimbarea $T_v$ cu compoziția copolimerului s-a urmărit dominant prin alte tehnici (dilatometrie, ATD, RMN), atît la presiune normală, cît și la valori superioare acesteia. S-a găsit, de exemplu, că d$T_v$/d$P$ = 0,1 grad·atm$^{-1}$, pentru domeniul 0—680 bar în cazul unui c.s. 1 : 1. Încorporarea statistică a unui comonomer în polietenă (PE) duce la formarea de grupe laterale pe lanțul macromolecular. Măsura în care cristalinitatea și temperatura de topire a copolimerului se reduc depinde de natura și numărul acestor grupe. Un studiu ATD al unei serii de polietene cu un conținut crescînd de propenă a arătat calitativ că grupele metilenice laterale reduc $T_t$ și suprafața picului. În domeniul îngust de concentrații a comonomerului relația între scăderea temperaturii de topire și cantitatea grupărilor laterale rămîne practic liniară. Grupele etil micșorează $T_t$ mai mult decît cele metil. Aceasta constituie o comportare normală deoarece, cu cît este mai mare grupa substituită cu atît gradul de dezordine va fi mai mare. Efectul grupelor laterale se constată și în creșterea timpului necesar formării germenilor de cristalizare. Relația compoziție-cristalinitate la copolimeri este o funcție complexă. Ea depinde de heterogenitatea compozițională, distribuția secvențială, dar și de natura catalizatorului folosit la prepararea polimerului. Teoria dezvoltată asupra cristalizării polimerilor se bazează în bună parte pe stabilirea dimensiunii secvențiale celei mai mici capabilă să cristalizeze. Aceasta este o funcție de temperatură, compoziție și distribuția secvențelor în copolimer. În cazul copolimerilor E/P, se apreciază că numărul grupelor $—CH_2$ consecutive necesare pentru a avea loc cristalizarea la 23°C, pentru o compoziție $f_2 = 0,1$, este de 10. Dintre procedeele practice de realizare a c.s., copolimerizarea olefinelor cu catalizatorii Ziegler se bucură de un real interes în direcția sintezei cauciucurilor termoplastice. Un exemplu tipic îl reprezintă copolimerizarea etenei cu propena. Etena polimerizează mult mai repede, astfel că sînt necesare măsuri compensative în vederea obținerii unor compoziții omogene. Cu toate acestea produsele rămîn în multe cazuri foarte heterogene. O cauză poate fi modificarea apreciabilă a rapoartelor de reactivitate cu schimbarea catalizatorului (tabelul 1). O minimă cerință pentru obținerea copolimerilor E/P uniformi compozițional este folosirea sistemelor solubile de catalizatori și un control riguros al compoziției amestecului de monomeri. Sistemele catalitice cele mai bune s-au dovedit a fi combinațiile solubile de vanadiu, cu valența 3 sau mai mare, în amestec cu alchil aluminiu.

*Tabelul 1*

**Rapoartele de reactivitate pentru copolimerizarea etenei ($M_1$) cu propena ($M_2$) cu diferite sisteme catalitice**

| Sistemul catalitic | $r_1$ | $r_2$ | $r_1r_2$ |
|---|---|---|---|
| $TiCl_4—Al(C_4H_{13})_3$ | 36,36 | 0,032 | 1,07 |
| $TiCl_3—Al(C_6H_{13})_3$ | 15,72 | 0,11 | 1,73 |
| $VOCl_3—Al(C_6H_{13})_3$ | 17,95 | 0,065 | 1,17 |
| $VCl_4—Al(C_6H_{13})_3$ | 7,08 | 0,09 | 0,62 |
| $VCl_3—Al(C_6H_{13})_3$ | 5,61 | 0,145 | 0,81 |

*Bibl.* : Baldwin, F. P. și Verstrate, G., *Rubber Chem. Technol.*, *45*, 3, 709 (1972); Elias, H. G., *Macromolecules*, John Wiley and Sons, New York, 1977; Tanaka, N., Sato, K, Miyashita, K., *Rubber Chem. Technol.*, *54*, 4, 685 (1981).

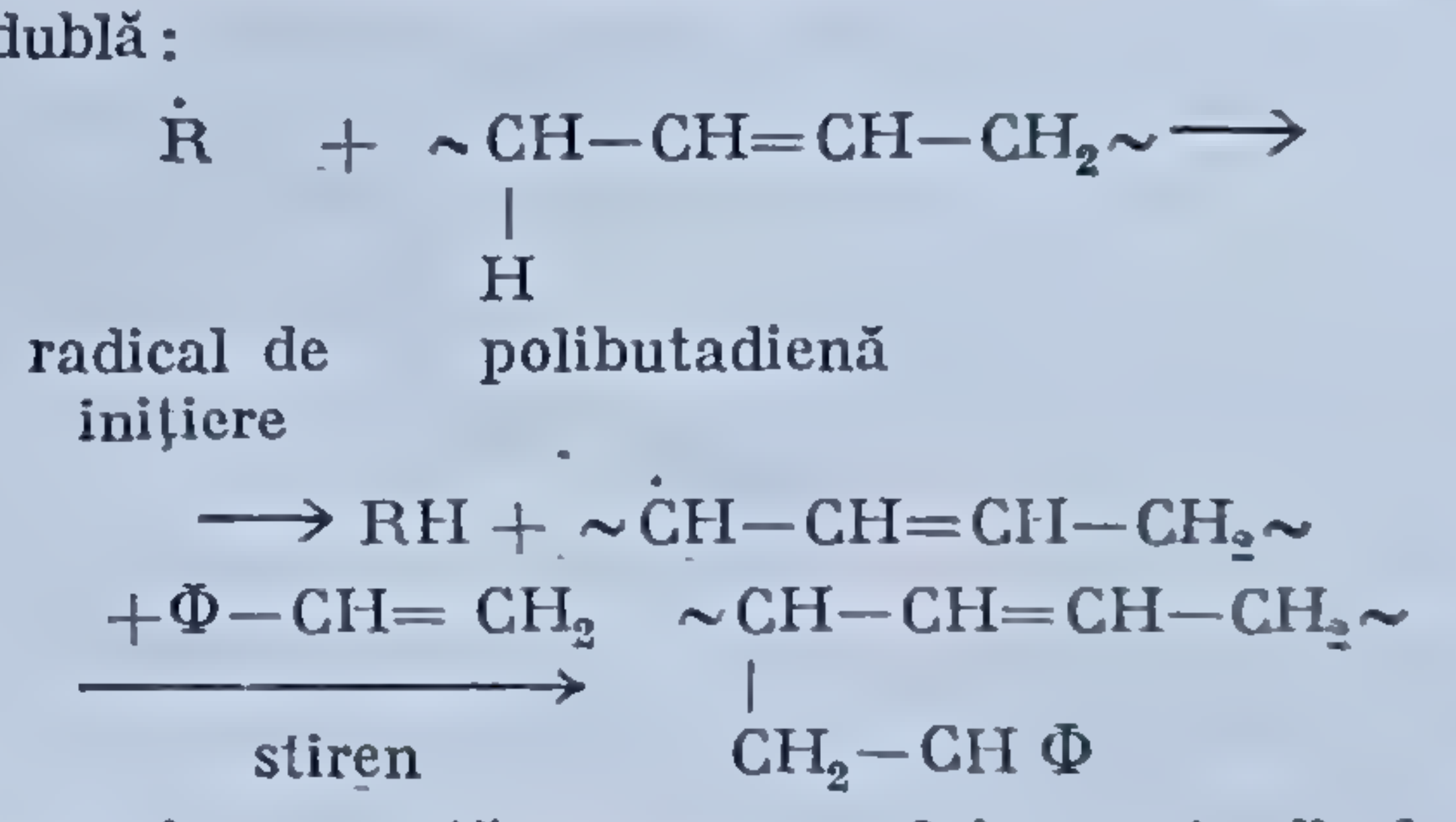
**COPOLIMERII STIRENULUI**, copolimeri ce conțin stiren ca monomer principal. Stirenul poate copolimeriza cu majoritatea monomerilor vinilici și cu un număr mare de alți monomeri (v. tabelul 1). Copolimerizarea poate avea loc atît radicalic, cît și ionic. Prin copolimerizare binară sau ternară se pot obține materiale care, pe lîngă proprietățile remarcabile specifice polistirenului (duritate, stabilitate dimensională, aspect plăcut, prelucrabilitate ușoară), se caracterizează prin unele însușiri deosebite, cum ar fi rezistența termică sporită, rezistența la atacul agenților chimici și la șoc. În practică, în grupa acestor copolimeri se includ polimerii care conțin cel puțin 50% stiren. În această categorie se includ, de asemenea, și copolimerii grefați obținuți prin polimerizarea stirenului pe un suport polimeric dat. Cei mai importanți copolimeri ai stirenului din punct de vedere practic sînt copolimerii grefați pe cauciuc — așa-numitul polistiren antișoc—, copolimerii statistici cu acrilonitril și cei cu acrilați. O importanță tehnică deosebită au copolimerii cu butadienă, dar aceștia conțin de regulă mai puțin de 50% stiren și formează o grupă aparte de cauciucuri sintetice (v. *Cauciucuri sintetice*). Copolimerii ternari de stiren-acrilonitril-butadienă obținuți prin copolimerizarea grefată pe polibutadienă a stirenului cu acrilonitril, așa-numiții copolimeri ABS, în care componenta majoritară este stirenul, formează, de asemenea, o categorie aparte de materiale importante (v. *Copolimerii ABS*).

*Tabelul 1*

**Rapoartele de reactivitate în copolimerizarea stirenului ($M_1$, $r_1$) cu cîțiva comonomeri ($M_2$, $r_2$)**

| Comonomer ($M_2$) | $r_1$ | $r_2$ | Temp. °C | Metoda de copolimerizare |
|---|---|---|---|---|
| Acetat de vinil | 55 | 0,01 | 60 | Radicalică |
| Acid acrilic | 0,25 | 0,15 | 60 | Radicalică |
| Acid metacrilic | 0,38 | 0,28 | 50 | |
| Acrilamidă | 1,05 | 0,2 | 50 | În metanol |
| Acrilat de etil | 0,79 | 0,19 | 50 | |
| Acrilat de etil | 0,80 | 0,48 | 80 | |
| Acrilat de metil | 0,7 | 0,15 | 60 | Radicalică |
| Acrilonitril | 0,3 | 0,02 | 40 | Cationică |
| Acrilonitril | 0,40 | 0,04 | 60 | Radicalică |
| Acrilonitril | 0,62 | 0,21 | 110 | Anionică |
| Anhidridă maleică | 0,019 | 0 | 50 | |
| Anhidridă maleică | 0,042 | 0 | 80 | |
| 1,3-Butadienă | 0,78 | 1,39 | 60 | |
| 1-Butenă | 1,98 | 5,51 | 50 | Cationică |
| Clorură de vinil | 35 | 0,077 | 50 | În emulsie |
| Izopren | 0,45 | 0,5 | 25 | Cationică |
| Metacrilat de etil | 0,082 | 57,9 | 60 | Radicalică |
| Metacrilat de metil | 10,5 | 0,1 | 20 | Cationică |
| Metacrilat de metil | 0,55 | 0,23 | 30 | Anionică |
| Metacrilat de metil | 0,35 | 0,35 | 60 | |
| Metacrilat de metil | 0,42 | 0,32 | 100 | |
| Metacrilat de metil | 0,8 | 0,8 | 250 | Termică |
| Metacrilonitril | 0,25 | 0,25 | 80 | Radicalică |
| α-Metilstiren | 0,2 | 2,5 | 20 | Cationică |
| α-Metilstiren | 1 | 0,15 | 60 | |
| α-Metilstiren | 1,09 | 0,3 | 90 | Termică |
| Propenă | 2,0 | 3,7 | 60 | Cationică |
| *trans*-Stilben | 70 | 0 | 60 | |
| 4-Vinilpiridină | 0,62 | 0,52 | 80 | Radicalică |

**Polistiren antișoc** este denumirea atribuită c. s. pe bază de cauciuc, caracterizați printr-o remarcabilă rezistență la șoc în comparație cu polistirenul de uz general. Polistirenul antișoc este constituit din două faze: o fază continuă constînd din polistiren homopolimer (matriță) și o fază discontinuă, dispersată, de particule de cauciuc parțial reticulat acoperite cu un strat de polistiren grefat și conținînd în interiorul lor homopolistiren. Faza dispersă are proprietăți de bloc-copolimer polistiren-cauciuc (posedă, de exemplu, două temperaturi de vitrifiere), și, spre deosebire de cea continuă, nu se dizolvă în solvenți din cauza structurii sale parțial reticulate. Stratul superficial de grefe polistirenice contribuie la compatibilizarea celor două faze. Proprietățile polistirenului antișoc depind de: conținutul de cauciuc, dimensiunile particulelor de cauciuc dispersate în faza continuă, gradul de grefare și de reticulare a cauciucului, masa moleculară medie, distribuția maselor moleculare ale polistirenului etc. Conținutul de cauciuc variază, în general, între 3 și 12%; cu cît este mai mare, cu atît polistirenul antișoc are rezistența la șoc și alungirea la rupere mai mari, dar rezistența la tracțiune și modulul de elasticitate mai mici. Diametrul mediu al particulelor de cauciuc are valori cuprinse între 1 și 10 μm, în funcție de condițiile de obținere a polistirenului antișoc; valoarea optimă este de 2—5μm. Conform teoriei șocului, rolul particulelor de cauciuc constă în a disipa energia indusă de solicitarea mecanică bruscă și a împiedica astfel propagarea fisurilor care apar într-un material supus șocului. Dacă diametrul acestor particule este mai mic sau mai mare decît valoarea optimă, ele pot fi ocolite ușor de undele de tensiune și de fisurile care le însoțesc. Polistirenul antișoc uzual se obține prin grefarea polistirenului, de regulă radicalică, pe cauciucuri nesaturate polibutadienice sau butadien-stirenice lipsite de gel (nereticulate). Reacția de grefare are loc predominant prin înlocuirea unui atom de H de la gruparea α-metilenică în raport cu legătura dublă:



$$\dot{R} + \sim\underset{\underset{H}{|}}{CH}-CH=CH-CH_2\sim \longrightarrow RH + \sim\dot{C}H-CH=CH-CH_2\sim \xrightarrow[\text{stiren}]{+\Phi-CH=CH_2} \sim\underset{\underset{CH_2-CH\,\Phi}{|}}{CH}-CH=CH-CH_2\sim$$

La conversie avansată a monomerului o parte din legăturile duble intră totuși în reacția de grefare cu reticulare, sau într-o reacție de reticulare pur și simplu, și cauciucul se reticulează parțial. Legăturile nesaturate neafectate formează în polistirenul antișoc puncte sensibile la degradări oxidative ulterioare și din acest motiv produsul trebuie bine stabilizat. Se folosesc cu precădere stabilizatori antioxidanți fenolici. Polimerizarea grefată a stirenului poate avea loc în masă (continuu sau discontinuu) sau în masă-suspensie. În toate cazurile prima operație este dizolvarea cauciucului în stiren. La polimerizarea în masă, la soluția de cauciuc se adaugă un regulator de catenă (de exemplu dodecilmercaptan), un stabilizator antioxidant și inițiator (de exemplu peroxid de benzoil). Regulatorul de catenă se introduce pentru a limita masa moleculară a homopolimerului și a grefelor polistirenice, la valori care să confere produsului finit proprietăți reologice convenabile, ținînd seama de prezența cauciucului parțial reticulat. Mecanismul formării microstructurii polistirenului antișoc este următorul: la conversie mică, sistemul de reacție reprezintă o dispersie de soluție stirenică de polistiren în soluție stirenică de cauciuc grefat. La 30—40% conversie, soluția de polistiren devine majoritară și are loc inversia bruscă a fazelor, cînd soluția de cauciuc grefat se dispersează în masa continuă polistirenică. La inversia fazelor, viscozitatea masei de reacție scade brusc, deoarece soluția polistirenică este mult mai fluidă decît cea de cauciuc. Dimensiunile particulelor de cauciuc formate prin „ruperea" fazei continue depind de sistemul de agitare, de forma vasului de reacție, de concentrație, de masa moleculară a cauciucului și a polistirenului etc. La formarea lor bruscă particulele de cauciuc înglobează o anumită cantitate de homopolistiren, astfel încît fracția de volum a cauciucului în polistirenul antișoc final este de 2—3 ori mai mare decît fracția gravimetrică. Spre sfîrșitul procesului de polimerizare are loc reticularea parțială a cauciucului. Pentru reducerea viscozității masei de reacție, spre sfîrșitul polimerizării se adaugă de multe ori 10—30% diluant inert, ca toluenul sau etilbenzenul. În final, soluția de polistiren antișoc topit se degazează sub vid. La polimerizarea în masă, temperatura de reacție și degazare depășește 200°C. Utilajele tehnologice de bază sînt: reactorul de polimerizare, prevăzut cu agitare adecvată pentru medii viscoase și cu sistem potrivit de încălzire, degazorul, echipat cu sistem de vidare și încălzire, și granulatorul. Procedeul de polimerizare în masă se desfășoară în general în regim continuu. Procedeul de polimerizare în masă-suspensie constă dintr-o primă treaptă de polimerizare grefată în masă a stirenului pe cauciuc, pînă la punctul de inversie a fazelor, într-un reactor separat. După inversia fazelor, masa de reacție se trece într-un al doilea reactor, unde se suspendă în apă conținînd stabilizator de suspensie. Polimerizarea propriu-zisă are loc la temperaturi de 95...120°C, sub agitare intensă. Perlele de polistiren antișoc se separă în final și se prelucrează ca orice polimer de suspensie. O variantă relativ simplă de obținere a polistirenului antișoc este compoundarea pe valț a polistirenului cu cauciuc, dar materialul are proprietăți cu mult inferioare celui obținut prin grefare. Avantajele grefării față de compoundare sînt: particulele de cauciuc înglobează polistiren mărindu-și mult volumul, ceea ce asigură o bună ranforsare la conținut redus de cauciuc; se realizează un grad de grefare mare; gradul de reticulare a cauciucului este mai avansat, ceea ce conferă materialului o rezistență sporită la degradare oxidativă. Proprietățile fizico-mecanice ale polistirenului antișoc sînt prezentate în tabelul 2.

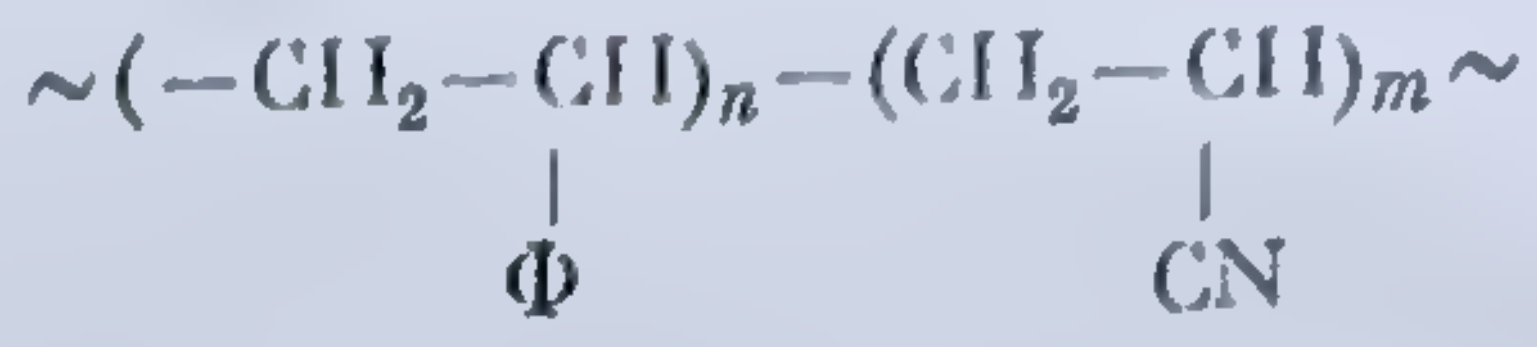
*Tabelul 2*

**Principalele proprietăți fizico-mecanice ale polistirenului antișoc**

| | |
|---|---|
| Densitatea, g/cm$^3$ | 1,05—1,08 |
| Rezistența la tracțiune, MN/m$^2$ | 19—42 |
| Alungirea la rupere, % | 14—35 |
| Modulul de elasticitate, GN/m$^2$ | 1,6—2,8 |
| Rezistența la șoc, J/m$^2$ | fără rupere |
| — necrestat | 45 |
| — crestat | 4,5—10 |
| Temperatura Vicat, °C | 73...97 |

Polistirenul antișoc este un material opac, deoarece cauciucul are indicele de refracție mai mic decît polistirenul, iar diametrul particulelor de cauciuc este mai mare decît lungimea de undă a luminii. Se poate obține polistiren antișoc transparent, dacă o parte din stiren se înlocuiește cu un monomer acrilic (MMA, AN) sau cauciucul butadienic cu cauciuc cloroprenic. Copolimerii stiren-acrilat au indice de refracție mai mic ca polistirenul, iar cauciucul cloroprenic are indice mai mare decît cel butadienic. O categorie modernă importantă de polistiren antișoc o reprezintă materialele protejate climatic, rezistente la îmbătrînire în condiții naturale. Asemenea materiale se obțin prin polimerizarea grefată a stirenului pe un cauciuc saturat (acrilic, etilenpropilenic, polietenă clorurată, ș.a.). În acest caz, grefarea este mult mai anevoioasă și din acest motiv polistirenul antișoc protejat climatic are rezistența la șoc mai mică decît cel de uz general. Polistirenul antișoc se prelucrează ușor prin injecție (temperatura matriței 50...60°C) sau extrudere. Plăcile și foile extruse pot fi mai departe formate la vid. Polistirenul antișoc se poate colora, vopsi și metaliza prin procedee convenționale. Se utilizează în ind. electronică, electrotehnică (corpuri și carcase radio, TV, telefoane, aparatură de calcul, aparate electrocasnice, frigidere), ind. de ambalaje (alimentare, farmaceutice), jucării etc. Polistirenul antișoc se comercializează pe piața mondială sub diferite denumiri, dintre care mai importante sînt: Dylene, Superflex, Lustrex, Styren (S.U.A.), Polystyrol (R. F. Germania), Edistir (Italia).

**Copolimerii stiren-acrilonitril** sînt materiale rigide, transparente, a căror structură și compoziție corespund în principiu formulei copolimerilor statistici:



$$\sim(-CH_2-\underset{\Phi}{CH})_n-(CH_2-\underset{CN}{CH})_m\sim$$

unde $n$ și $m$ au valori variabile cuprinse între 0 și gradul de polimerizare. Conținutul în acrilonitril poate varia între 5—30% gr., dar cel mai adesea se lucrează la compoziția azeotropă de 24% gr. La rapoarte diferite de azeotrop se obțin copolimeri cu o mare dispersie de compoziție și, în consecință, cu o slabă transparență la lumină sau chiar netransparenți. Efectul raportului dintre monomeri asupra compoziției copolimerilor în funcție de conversie este prezentat în fig. 1.

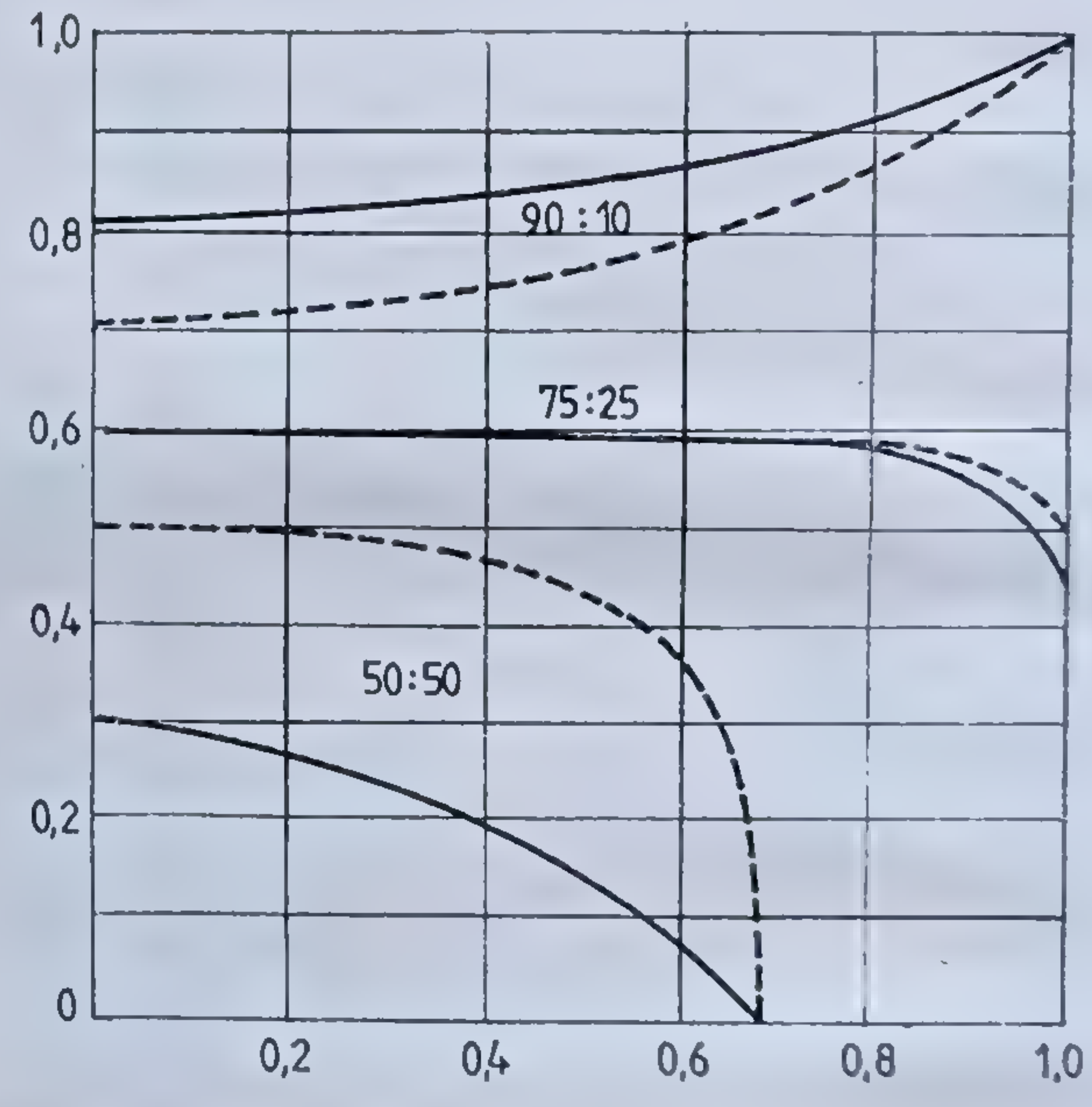


Fig. 1. Variația compoziției amestecului de monomeri (—) și a copolimerului (----) în funcție de conversie la diferite rapoarte gravimetrice între monomeri în amestecul inițial stiren : acrilonitril. (Abscisa: conversia fracționară; ordonata: fracția molară de stiren).

În afară de rigiditate și transparență, copolimerii se remarcă, în comparație cu polistirenul de uz general, prin termostabilitate, rezistență la tracțiune, la fisurare și la agenți chimici (inclusiv la uleiuri și benzine) superioare. Pentru mărirea transparenței, o parte din stiren se înlocuiește cu metacrilat de metil. Variația unora dintre proprietățile de bază ale copolimerilor în funcție de conținutul în acrilonitril este prezentată în tabelul 3.

*Tabelul 3*

**Proprietățile de bază ale copolimerilor stiren-acrilonitrilici în funcție de conținutul de acrilonitril**

| Caracteristica | Acrilonitril, % gr. | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 5,5 | 9,8 | 14,0 | 21,0 | 27,0 |
| Rezistența la tracțiune, MN/m$^2$ | 4,3 | 55,4 | 58,2 | 64,7 | 72,9 |
| Alungirea la rupere, % | 1,6 | 2,1 | 2,2 | 2,5 | 3,2 |
| Temperatura Vicat, °C | 72 | 82 | 84 | 88 | 88 |

Proprietăţile pot avea abateri mari faţă de valorile indicate, în funcţie de distribuţia compoziţională a copolimerului. Aceşti copolimeri se pot obţine prin orice procedeu de polimerizare, dar, de regulă, se preferă copolimerizarea radicalică în masă, continuu sau discontinuu, sau în suspensie discontinuă, întocmai ca la polistirenul de uz general. Se prelucrează, ca şi acesta din urmă, dar la temperaturi cu 5...10°C mai ridicate. Se utilizează la confecţionarea reperelor auto rezistente la uleiuri şi benzină, corpurilor şi vizoarelor pentru aparate de măsură şi control, maşinilor de calculat, maşinilor de spălat, veselei şi a altor articole de uz casnic. În general, copolimerii stiren-acrilonitril înlocuiesc polistirenul cînd temperatura de exploatare sau agresivitatea mediului nu permit utilizarea acestuia. Copolimerii sînt comercializaţi sub numele de: Tyril, SAN (S.U.A.), Ostil (Italia), Luran (R. F. Germania).

**Copolimerii stiren-anhidridă maleică** sînt materiale cu o foarte bună rezistenţă termică şi aderenţă la metale. Se obţin prin copolimerizare radicalică în solvenţi nepolari şi se caracterizează printr-o structură alternantă. Se utilizează pentru prepararea de pelicule de protecţie termorezistente, iar în cantităţi mai mici la injectarea unor obiecte cu stabilitate dimensională la cald.

**Copolimerii stiren-metacrilat de metil** se produc în cantitate limitată, ca materiale cu transparenţă ridicată, şi se utilizează ca înlocuitori mai ieftini ai polimetilmetacrilatului, acolo unde este posibil. Prezenţa metacrilatului de metil coboară temperatura de vitrifiere ($T_g$) a materialului, în comparaţie cu polistirenul. La cca 60 % metacrilat de metil variaţia $T_g$ trece printr-un minimum.

*Bibl.: Encyclopedia of Polymer Science and Tehnology*, vol. 13, Interscience Publishers, New York, 1970; *Enţiklopedia polimerov*, vol. 3, Sovietskaia enţiklopedia, Moskva, 1977; Cobianu, N., Vasilescu, D. S., *Copolimerizarea*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

**COPOLIMERIZARE,** polimerizarea concomitentă a doi sau mai mulţi monomeri.

*TEORIA GENERALĂ A* **C.** *ECUAŢIA DE COMPOZIŢIE A COPOLIMERULUI.* După mecanismul de sinteză, **c.** pot fi radicalice, ionice şi ionic-coordinative. În funcţie de numărul monomerilor participanţi la reacţie se deosebesc **c.** binare sau bicomponente, ternare sau, în general, multicomponente. Adesecori copolimerii se clasifică în funcţie de structura lanţului macromolecular în: statistici, alternanţi, bloc şi grefaţi. Pentru stabilirea compoziţiei şi structurii copolimerilor se face abstracţie de mecanismul propagării şi se recurge la o reprezentare generală a procesului pentru care se admit următoarele: reactivitatea centrului crescător este determinată de natura unităţii ultime; reacţiile de propagare sînt ireversibile; gradul de polimerizare este mare, astfel că monomerii se consumă practic numai în reacţia de propagare şi procesul decurge în regim staţionar. Într-un sistem de **c.** binară, faza de propagare cuprinde patru reacţii de creştere:

$$\sim m_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim m_1^* \qquad \sim m_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim m_1^*$$

$$\sim m_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim m_2^* \qquad \sim m_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim m_2^*$$

unde: $\sim m_1^*$ şi $\sim m_2^*$ sînt centrele active crescătoare terminate în unităţi monomere $M_1$ şi $M_2$; $k_{ij}$ — constantele vitezelor corespunzătoare de reacţie (indicele $i$ se referă la centrul activ, iar $j$ la monomer). Pe baza acestei scheme cinetice şi cu ajutorul condiţiei de staţionaritate: $k_{12}[m_1^*][M_2] = k_{21}[m_2^*][M_1]$ se poate deduce relaţia de compoziţie a copolimerului (care leagă între ele raportul monomerilor din produsul final şi din amestecul de plecare) aplicabilă la grade mici de transformare (< 5%):

$$\frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]} \qquad (1)$$

unde: $[M_1]$ şi $[M_2]$ sînt concentraţiile molare ale monomerilor în amestecul iniţial, $[m_1]$ şi $[m_2]$ concentraţiile unităţilor monomere în copolimer. Parametrii $r_1$ şi $r_2$, denumiţi *rapoarte de reactivitate* ale monomerilor sau *constante de* **c.**, sînt definiţi prin:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{şi} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

Ei reprezintă raportul între constantele vitezelor de homopolimerizare (adiţia radicalului la monomerul propriu) şi **c.** (adiţia comonomerului). În scopuri practice, pentru redarea grafică a modificării compoziţiei copolimerilor în funcţie de amestecul de monomeri, se preferă transcrierea ecuaţiei (1) în fracţii molare:

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \qquad (2)$$

în care: $f_1 = 1 - f_2 = [M_1]/([M_1]+[M_2])$ şi

$$F_1 = 1 - F_2 = d[M_1]/(d[M_1] + d[M_2])$$

$F_i$ şi $f_i$ fiind fracţiile molare ale monomerului $i$ în copolimer, respectiv în amestecul de monomeri. Redarea grafică a compoziţiei copolimerului în coordonatele $F_1 - f_1$, pentru diferite valori ale parametrilor $r_1$ şi $r_2$, conduce la *diagramele de* **c.** sau de compoziţie. Acestea sînt de mai multe tipuri, în funcţie de mărimea rapoartelor de reactivitate, respectiv de produsul acestora ($r_1 \cdot r_2$).

1) Cazul pentru care $r_1 \cdot r_2 = 1$ poartă denumirea de **c.** ideală şi denotă faptul că ambele specii active manifestă aceeaşi preferinţă pentru ambii monomeri din amestec. Structura produsului format va fi statistică. Condiţia ca produsul $r_1 \cdot r_2 = 1$ se obţine dacă: a) $r_1 > 1$ şi $r_2 < 1$; b) $r_1 < 1$ şi $r_2 > 1$; c) $r_1 = r_2 = 1$. Situaţia (a) arată că pe tot domeniul de compoziţii ale amestecului de monomeri, copolimerul va fi mai bogat în monomerul $M_1$; situaţia (b) precizează o comportare similară, însă cu referire la monomerul $M_2$. Cazul limită al **c.** ideale (c) arată o identitate perfectă între compoziţia copolimerului şi cea a amestecului de monomeri, indiferent de raportul lor. Diagramele corespunzătoare unei **c.** ideale sînt prezentate în fig. 1.

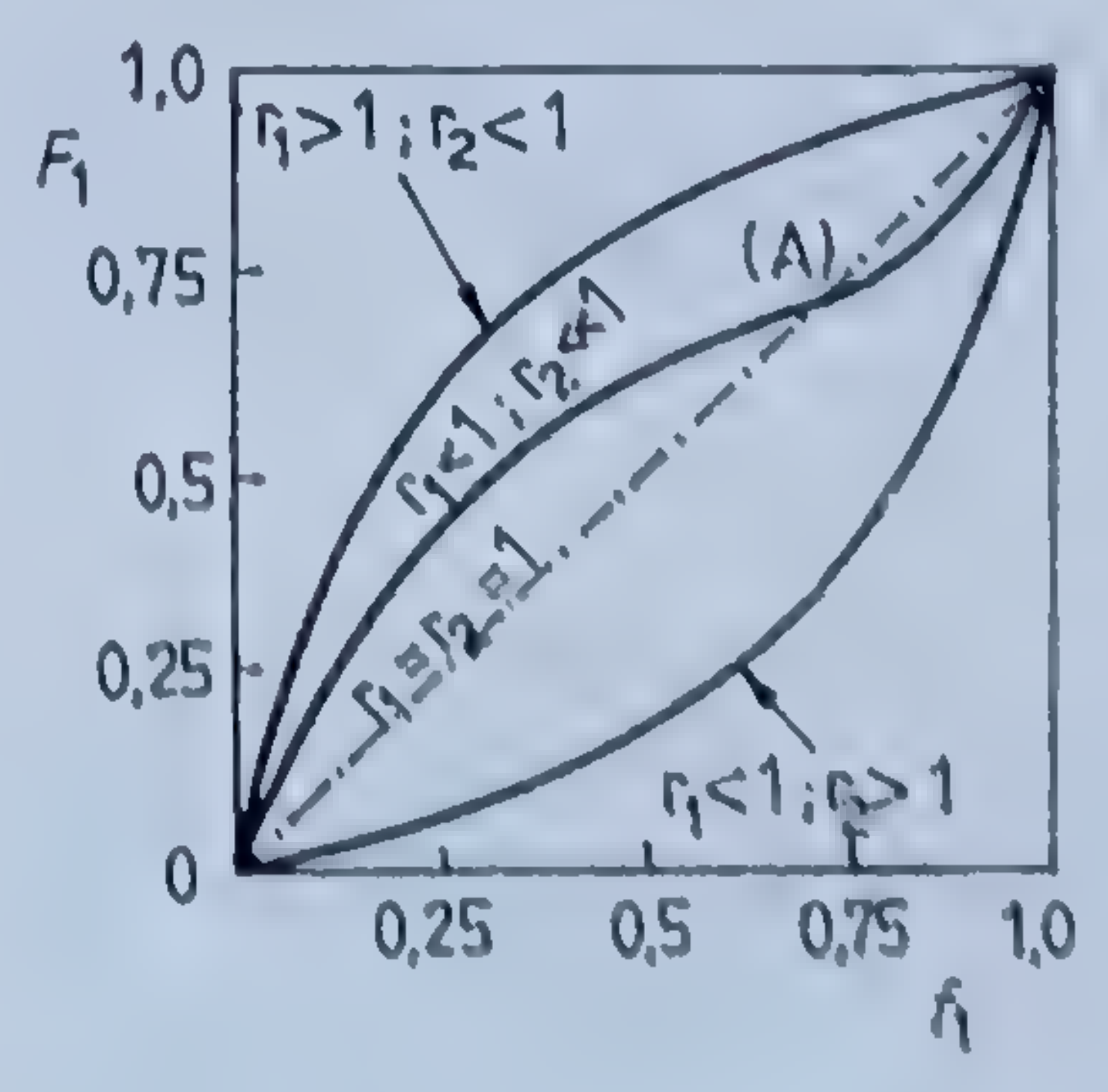


Fig. 1. Diagramele de compoziţie ale copolimerizării ideale.

2) Produsul $r_1 \cdot r_2 = 0$ caracterizează procesele de **c.** alternantă. Pentru realizarea acestei condiţii este suficient ca un singur raport de reactivitate să fie egal cu zero. Prin urmare, pot fi întîlnite situaţiile: a) $r_1 = 0$; $r_2 \neq 0$; b) $r_1 \neq 0$; $r_2 = 0$ şi c) $r_1 = r_2 = 0$. Anularea uneia dintre constantele de **c.**, de exemplu $r_1 = 0$, arată că monomerul $M_1$ este nehomopolimerizabil

și va pătrunde în copolimer sub forma unei unități singulare între unitățile de monomer $M_2$, însă concentrația sa în produsul final nu va fi mai mare de 50%, chiar dacă s-a plecat în lucru cu exces din monomerul $M_1$. Pentru $r_1 = r_2 = 0$ se obține un copolimer perfect alternant. Condiția impusă arată că ambii monomeri sînt nepolimerizabili, însă copolimerizează fiecare exclusiv cu celălalt. Grafic, condiția de alternare perfectă reprezintă o linie dreaptă paralelă cu axa $f_1$, avînd ordonata $F_1 = 0{,}5$ (fig. 2).

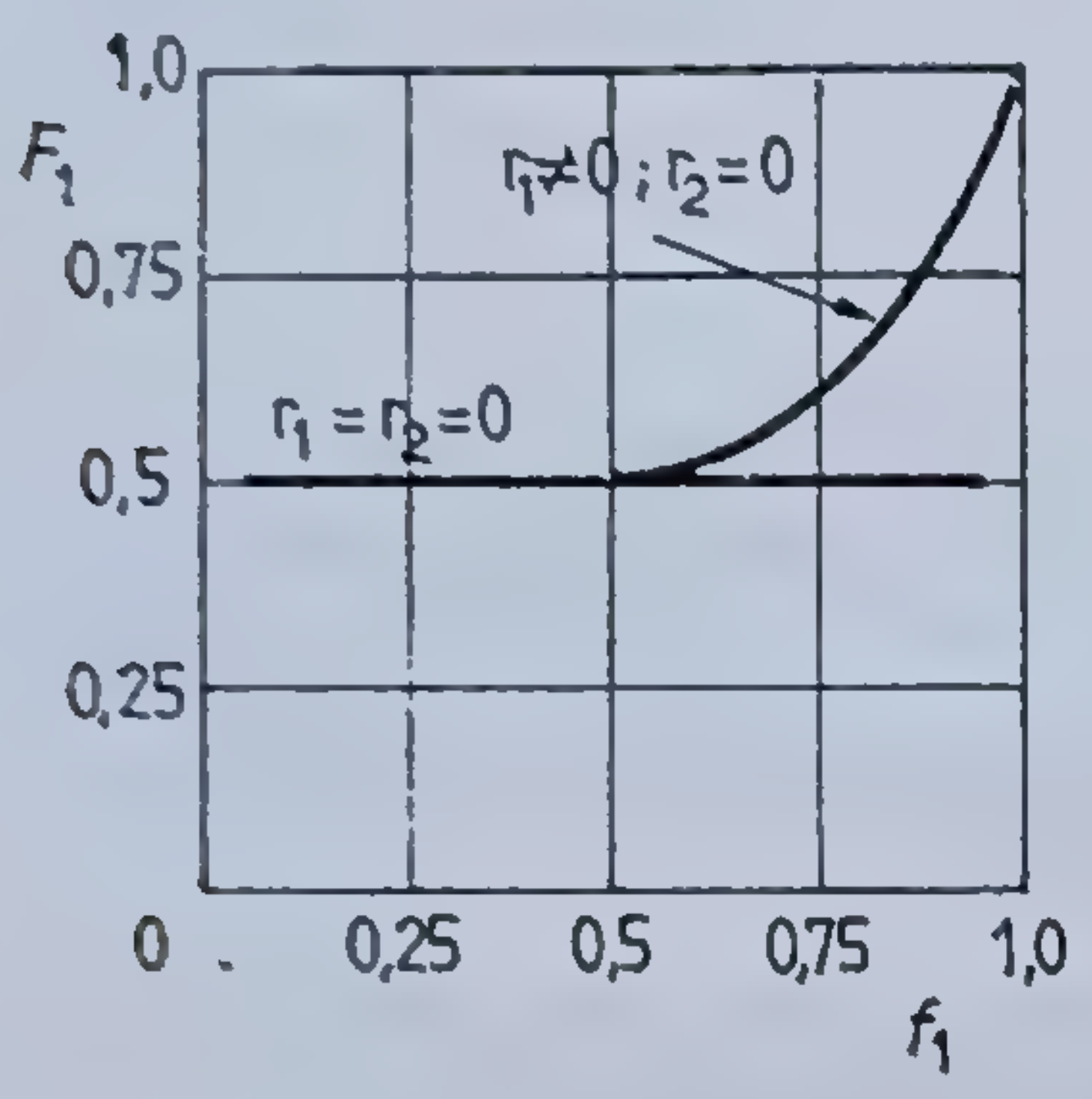


Fig. 2. Diagrama de compoziție a copolimerizării alternante.

3) Produsul constantelor de c. poate adopta o valoare supraunitară ($r_1 \cdot r_2 > 1$), pentru $r_1 > 1$ și $r_2 > 1$. Cazul acesta se întîlnește foarte rar; el se interpretează astfel. Specia activă $m_1^*$ adiționează preferențial monomerul $M_1$, acțiunea repetîndu-se pînă cînd se leagă accidental o unitate $M_2$. Din acest moment are loc adiția cu precădere a monomerului $M_2$ pînă la inserarea întîmplătoare a unității $M_1$ ș.a.m.d. Rezultatul unui astfel de proces sînt bloc-copolimerii și segmentele de lanț cu unități identice vor fi cu atît mai lungi cu cît constantele de c. sînt mai mari decît unitatea. Dacă $r_1 \gg 1$ și $r_2 \gg 1$, din reacție rezultă un amestec de homopolimeri. Sistemele de c. reale nu se încadrează în totalitate în limitele cazurilor analizate. Se întîlnesc situații de c. radicalică, pentru care $0 < r_1 \cdot r_2 < 1$, cînd structura produsului oscilează de la cea alternantă la una statistică. Caracteristic acestor sisteme este faptul că diagramele de compoziție prezintă puncte de inflexiune intersectînd diagonala (fig. 1, A). În locurile de intersecție are loc o c. *azeotropă*, cînd se obține o compoziție a copolimerului egală cu cea a amestecului de monomeri. Pentru scopuri industriale cunoașterea concentrației azeotrope este de mare însemnătate, deoarece la această compoziție, c. poate fi condusă pînă la conversii ridicate (9–99%), fără pericolul obținerii unui produs neomogen.

**Determinarea constantelor de c.** În marea lor majoritate, tehnicile experimentale pentru evaluarea constantelor de c. se bazează pe analiza compozițională a amestecului de monomeri și a copolimerului obținut în condiții de conversie redusă (10–15%). Procedeele dezvoltate în acest scop pornesc de la ecuația diferențială de compoziție (2) scrisă sub forma:

$$r_2 = \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1} r_1 + \left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2} \qquad (3)$$

O primă variantă, cunoscută ca metoda intersecției dreptelor, constă în reprezentarea în coordonatele $r_2 - r_1$ a perechilor de valori $f_2$, $f_1$ și $F_2$, $F_1$ stabilite experimental, ce dau cîte o dreaptă. Numărul dreptelor depinde de numărul punctelor experimentale de pe diagrama de compoziție. Aceste reprezentări se intersectează, închizînd un domeniu ce cuprinde punctul cu coordonatele $r_1$ și $r_2$ căutate. Mărimea domeniului caracterizează eroarea în determinarea constantelor de reactivitate. În metoda Fineman-Ross datele asupra compoziției se liniarizează grafic în coordonatele:

$$\left(\frac{F_2}{F_1} - 1\right) \frac{f_1}{f_2}, \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}$$

Din panta dreptei se citește direct $r_1$, iar din ordonata la origine valoarea $r_2$. Folosirea metodei celor mai mici pătrate oferă și gradul de încredere în stabilirea celor doi parametri. Kelen și Tüdös au propus o variantă de calcul a rapoartelor de reactivitate, bazată pe liniarizarea datelor experimentale cu ajutorul relației:

$$\frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha} \qquad (4)$$

unde: $G = \frac{x(y-1)}{y}$, $F = \frac{x^2}{y}$, $x = [M_1]/[M_2]$ și $y = d[M_1]/d[M_2]$, iar $\alpha$ este un parametru exprimat prin $\alpha = (F_m \cdot F_M)^{1/2}$, în care $F_m$ și $F_M$ sînt valorile minimă, respectiv maximă a raportului $x^2/y$. Cu notațiile $\eta = \frac{G}{\alpha + F}$ și $\xi = \frac{F}{\alpha + F}$ se obține forma de operare a relației (4):

$$\eta = r_1 - \frac{r_2}{\alpha}(1 - \xi) \qquad (5)$$

Fiecare pereche de valori $x$ și $y$ are corespondent un punct în coordonatele $\eta - \xi$. Dreapta $\eta = f(\xi)$ obținută oferă prin extrapolare la $\xi = 0$ și $\xi = 1$, valorile $-r_2/\alpha$, respectiv $r_1$. Dacă copolimerul a fost obținut la conversii ridicate, pentru calculul rapoartelor de reactivitate se va folosi obligatoriu una din formele integrate ale ecuației de compoziție. În ultimul timp, pentru determinarea parametrilor $r_1$ și $r_2$ se folosesc curent mașinile electronice de calcul pentru care s-au formulat metode matematice speciale ce au ridicat considerabil acuratețea măsurătorilor.

**Alte forme ale ecuației de compoziție.** În stabilirea relației (1) s-au admis două ipoteze importante referitor la independența reactivității centrilor activi de structura lanțului și la ireversibilitatea reacțiilor de propagare. Comportarea unor sisteme anulează aceste aproximări, constatîndu-se că unitatea penultimă (iar în unele cazuri și cea antepenultimă) are influență asupra capacității de adiție a centrului activ crescător. În consecință relația (1) trebuie modificată, ea urmînd să cuprindă noile aspecte ale procesului de copolimerizare. Prelucrarea matematică a *efectului unității penultime* se bazează pe o schemă cinetică care cuprinde patru tipuri de centre crescătoare ($m_1m_1^*$, $m_1m_2^*$, $m_2m_1^*$ și $\sim m_2m_2^*$) și opt reacții de propagare. Relația obținută are forma:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{1 + \dfrac{r_1' x(r_1 x + 1)}{(r_1' x + 1)}}{1 + \dfrac{r_2'(r_2 + x)}{x(r_2' + x)}} \qquad (6)$$

unde: $x = [M_1]/[M_2]$.

Pentru sistemul stiren-fumaronitril, în care ultimul este nehomopolimerizabil ($r_2 = r_2' = 0$), relația (6) se simplifică la:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = 1 + \frac{r_1' x(r_1 x + 1)}{(r_1' x + 1)} \qquad (6a)$$

Constantele de copolimerizare folosite în aceste ecuații au semnificațiile:

$$r_1 = \frac{k_{111}}{k_{112}}\ ;\ r_1' = \frac{k_{221}}{k_{212}}\ ;\ r_2 = \frac{k_{222}}{k_{221}}\ ;\ r_2' = \frac{k_{122}}{k_{121}}$$

Efectul unității penultime a fost semnalat cu precădere în sistemele la care participă monomeri cu grupări substituente voluminoase și polare. Ipoteza ireversibilității reacțiilor de c. este de actualitate, cît timp condițiile de lucru nu depășesc temperatura plafon de polimerizare. Dacă reacţia se desfăşoară la temperaturi superioare celei critice, se produce depolimerizarea, cu implicarea unuia sau a ambilor comonomeri. În astfel de situaţii copolimerul pierde din structura sa monomerul (ii), cu predilecţie spre depolimerizare. Ecuaţia de compoziţie care descrie un astfel de fenomen se stabileşte pe considerente termodinamice, precizînd legătura dintre temperatură şi alcătuirea copolimerului. În literatura de specialitate sînt date relaţii de compoziţie ce iau în consideraţie atît capacitatea de depolimerizare a unuia, cît şi a ambilor comonomeri. Sistemele din urmă sînt însă foarte complexe din punct de vedere matematic şi conţin mulţi parametri nedeterminaţi. Un exemplu de c. parţial reversibilă îl constituie sistemul stiren-α-metilstiren care, la temperaturi mai mari de 60°C, formează copolimeri cu conţinut redus de α-metilstiren. Efectul se manifestă mai energic în amestecurile de monomeri bogate în componenta α-metilstiren.

**Dependenţa compoziţiei copolimerului de conversie.** Exceptînd cazul c. azeotrope, cînd se obţin copolimeri omogeni din punct de vedere compoziţional, în toate celelalte cazuri compoziţia produsului de reacţie se modifică cu conversia. La grade mari de transformare, copolimerul se îmbogăţeşte în monomerul mai activ, în timp ce amestecul de monomeri îşi modifică componenţa în favoarea celui puţin activ. Pentru a determina compoziţia copolimerilor, trebuie utilizată ecuaţia c. în forma ei integrată. O primă tentativă în acest sens a fost realizată de Mayo şi Lewis, care au obţinut :

$$\lg\frac{[M_2]}{[M_2]_0}=\frac{r_2}{1-r_2}\lg\frac{[M_2]_0[M_1]}{[M_1]_0[M_2]}-$$

$$-\frac{1-r_1r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}\lg\frac{(r_1-1)\dfrac{[M_1]}{[M_2]}-r_2+1}{(r_1-1)\dfrac{[M_1]_0}{[M_2]_0}-r_2+1} \qquad (7)$$

După unele simplificări relaţia se reduce la :

$$r_1=\frac{\lg[M_1]/[M_1]_0}{\lg[M_2]/[M_2]_0}\cdot\frac{[M_2]_0}{[M_1]_0}r_2+1-\frac{[M_2]_0}{[M_1]_0} \qquad (8)$$

unde : $[M_1]$ şi $[M_2]$ sînt concentraţiile molare momentane ale monomerilor, iar $[M_1]_0$ şi $[M_2]_0$ — concentraţiile molare la $t=0$. Expresiile (7) şi (8), nefiind explicitate în forma compoziţie-conversie, au o aplicabilitate restrînsă. Mai frecvent este utilizată metoda de calcul prelucrată de Skeist, care a dedus relaţia :

$$\ln\frac{[M]}{[M]_0}=\int_{(f_1)_0}^{f_1}\frac{df_1}{(F_1-f_1)}\text{ pentru } F_1>f_1 \qquad (9)$$

Valorile $F_1$ şi $f_1$, respectiv diferenţa $(F_1-f_1)$ se pot calcula cu ajutorul relaţiei (3) sau din diagrama de compoziţie a copolimerului. În 1965, V. Meyer propune o formă simplă de integrare a ecuaţiei (9) :

$$1-\frac{[M]}{[M]_0}=1-\left[\frac{f_1}{(f_1)_0}\right]^{\alpha}\left[\frac{f_2}{(f_2)_0}\right]^{\beta}\left[\frac{(f_1)_0-\delta}{f_1-\delta}\right]^{\gamma} \qquad (10)$$

care leagă gradul de transformare $\left(1-\dfrac{[M]}{[M]_0}\right)$ de modificarea compoziţiei amestecului de monomeri. Indicele zero se referă la mărimile iniţiale, iar celelalte simboluri au următoarea semnificaţie :

$$\alpha=\frac{r_2}{1-r_2}\,;\ \beta=\frac{r_1}{1-r_1}\,;\ \gamma=\frac{(1-r_1r_2)}{(1-r_1)(1-r_2)}\,;$$

$$\delta=\frac{(1-r_2)}{(2-r_1-r_2)}$$

Alte metode de calcul al compoziţiei în funcţie de conversie se bazează pe ecuaţia Mayo integrată, explicitată în raport cu gradul de transformare a monomerilor exprimat în termeni de fracţii molare :

$$\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right)^{1+r_1r_2-r_1-r_2}=\left(\frac{f_1}{(f_1)_0}\right)^{r_2-r_1r_2}\left(\frac{f_2}{(f_2)_0}\right)^{r_1-r_1r_2}=$$

$$=\left[\frac{(1-r_2)(f_2)_0-(1-r_1)(f_1)_0}{(1-r_2)f_2-(1-r_1)f_1}\right]^{1-r_1r_2} \qquad (11)$$

În fig. 3 se dă un exemplu de c. radicalică a stirenului cu metacrilatul de metil, în care modificarea compoziţiei copolimerului în funcţie de gradul de conversie, s-a calculat cu relaţia (10). Pe aceeaşi diagramă se dă compoziţia medie a copolimerului calculată cu o relaţie de forma :

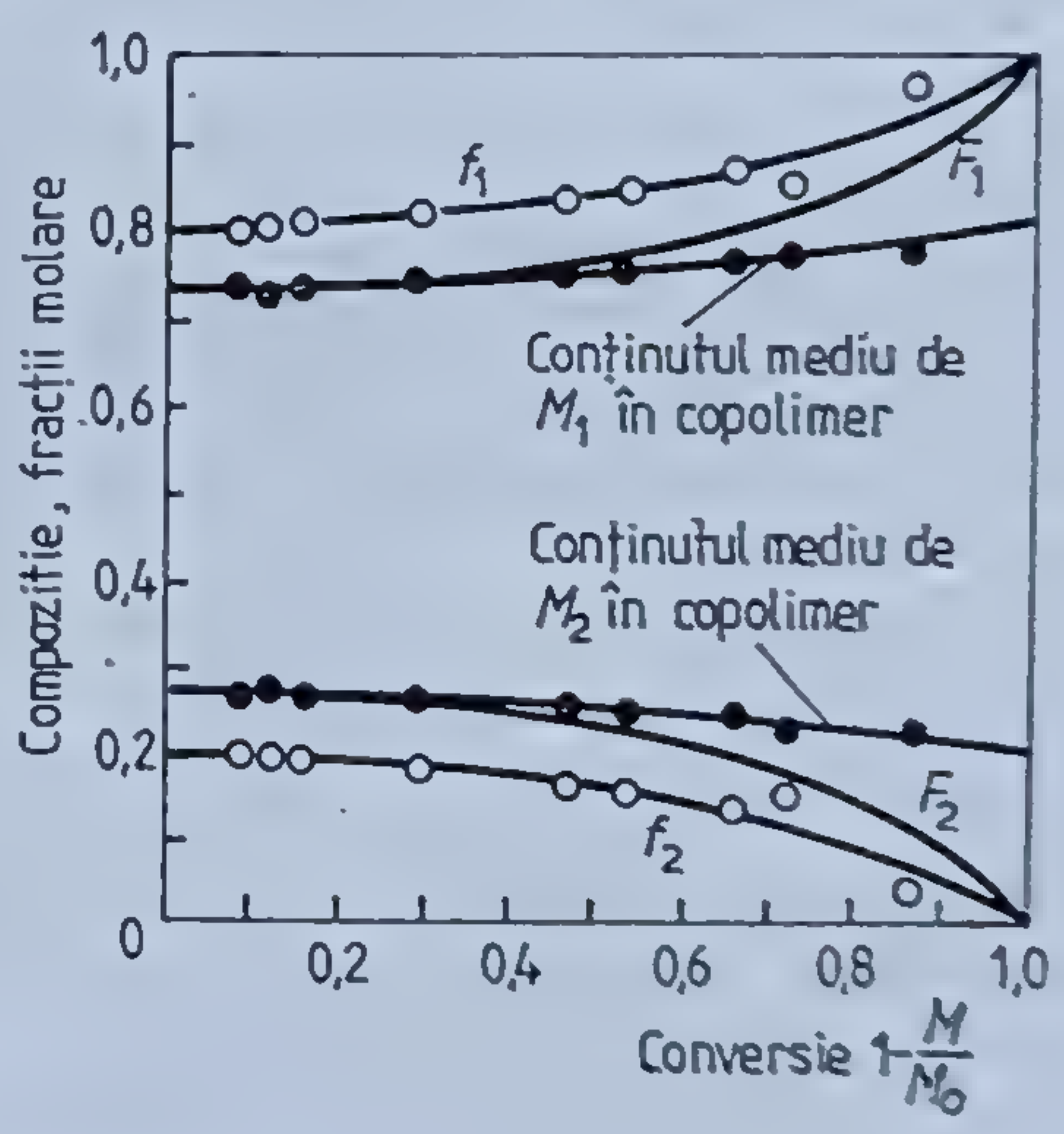


Fig. 3. Dependenţa compoziţiei momentane a amestecului de monomeri şi a copolimerului de gradul de transformare pentru stiren ($M_1$)—metacrilat de metil ($M_2$), unde $(f_1)^1=0{,}8$ ; $(f_2)^1=0{,}2$ şi $r_1=0{,}53$ ; $r_2=0{,}56$.

$$F_2=\left[(f_2)_0-f_2\frac{[M]}{[M]_0}\right]\bigg/\left(1-\frac{[M]}{[M]_0}\right) \qquad (12)$$

**Microstructura copolimerilor.** Ecuaţia de compoziţie a c. dă numai o imagine generală asupra modului de alcătuire a sistemului copolimer, fără a preciza care este distribuţia unităţilor monomere în fiecare lanţ. La o compoziţie dată a copolimerului dispunerea poate fi ordonată, statistică sau sub formă de blocuri. Cunoscînd rapoartele de reactivitate, microstructura lanţurilor se poate analiza prin prisma teoriei probabilităţilor. $P_{11}$ este probabilitatea ca specia activă $\sim m_1^*$ să lege preferenţial monomerul $M_1$ şi se calculează din relaţia

$$P_{11}=\frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1]+[M_2]}=1-P_{12} \qquad (13)$$

analog

$$P_{22} = \frac{r_2[\mathrm{M}_2]}{r_2[\mathrm{M}_2] + [\mathrm{M}_1]} = 1 - P_{21} \tag{13a}$$

Pentru alcătuirea unei succesiuni de $n$ unități de tipul $\mathrm{M}_1$ sînt necesare $(n-1)$ acte de adiție a acestui monomer, urmate de legarea lui $\mathrm{M}_2$. Probabilitatea fenomenului se dă prin:

$$\alpha_{n,\mathrm{M}_1} = P_{11}^{n-1}(1-P_{11}) = P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \tag{14}$$

analog

$$\alpha_{n,\mathrm{M}_2} = P_{22}^{n-1}(1 - P_{22}) = P_{22}^{n-1} P_{21} \tag{14a}$$

Funcțiile $\alpha_{n,\mathrm{M}_1}$ și $\alpha_{n,\mathrm{M}_2}$ reprezintă fracțiile molare ale fragmentelor cu $n$ unități de tip $\mathrm{M}_1$, respectiv $\mathrm{M}_2$. Secvențele de aceeași componentă au o distribuție dimensională care variază cu conversia deoarece raportul $[\mathrm{M}_1]/[\mathrm{M}_2]$ din amestecul de monomeri se schimbă continuu, pe durata desfășurării reacției. Acest fenomen se poate descrie cu o funcție de distribuție ($w_{\mathrm{M}_i}$) care, pentru blocurile de tip $\mathrm{M}_1$, ia forma:

$$w_{\mathrm{M}_i} = \left(r_1\frac{[\mathrm{M}_1]}{[\mathrm{M}_2]}\right)^{n-1} \Big/ \left(1 + r_1\frac{[\mathrm{M}_1]}{[\mathrm{M}_2]}\right)^{n} \tag{15}$$

Harwood și Ritchey caracterizează structura copolimerilor cu ajutorul unui parametru $R$, denumit de ei *numărul seriei*, care reprezintă media numărului tuturor secvențelor ce revin la 100 unități structurale. La calcularea conținutului procentual al legăturilor $\mathrm{M}_1$—$\mathrm{M}_2$ într-un copolimer, fiecare secvență omogenă constituită din unități $\mathrm{M}_1$ este urmată de o legătură $\mathrm{M}_1$—$\mathrm{M}_2$. Urmînd un astfel de raționament se poate scrie:

$$\%(\mathrm{M}_1-\mathrm{M}_2) = \%(\mathrm{M}_2-\mathrm{M}_1) = R/2 \tag{16}$$

iar $\%(\mathrm{M}_1-\mathrm{M}_1) = \%\mathrm{M}_1 - R/2$; $\%(\mathrm{M}_2-\mathrm{M}_2) = \%\mathrm{M}_2 - R/2$

Lungimea medie a secvențelor $\bar{l}_1$ și $\bar{l}_2$ va fi:

$$\bar{l}_1 = \%\mathrm{M}_1/(R/2)\,;\ \bar{l}_2 = \%\mathrm{M}_2/(R/2)$$

Probabilitatea ca o unitate $\mathrm{M}_2$ să fie urmată de $\mathrm{M}_1$ este egală cu numărul de unități $\mathrm{M}_2$ care satisfac această condiție divizată la numărul total de unități $\mathrm{M}_2$:

$$P_{21} = (R/2)/\%\ \mathrm{M}_2$$

analog:

$$P_{12} = (R/2)/\%\ \mathrm{M}_1\,; \tag{17}$$

$$P_{11} = (\%\mathrm{M}_1 - R/2)/\%\mathrm{M}_1\,;\ P_{22} = (\%\mathrm{M}_2 - R/2)/\%\mathrm{M}_2,$$

fiind adevărate și relațiile $P_{11} + P_{12} = 1$; $P_{12} + P_{21} = 1$. Probabilitatea frecvenței triadelor de un anumit tip se poate scrie prin produsul probabilității diadelor componente. De exemplu, pentru secvența $\mathrm{M}_i\mathrm{M}_i\mathrm{M}_j$ există $P_{ii}$, $P_{ij}$ ș.a.m.d. Suma combinațiilor posibile este egală cu unitatea. Raționamentul se poate extinde la secvențe de orice lungime:

$$\mathrm{M}_i\mathrm{M}_i\mathrm{M}_j\mathrm{M}_j\mathrm{M}_i = P_{ii},\ P_{ij},\ P_{jj},\ P_{ji}$$

Numărul seriei $R$ se calculează cu relația:

$$R = \frac{200}{2 + r_1^{f_1/f_2} + r_2^{f_2/f_1}} \tag{18}$$

Experimental, microstructura copolimerilor se stabilește spectral (IR, RMN), prin analiză termică diferențială, gazcromatografie pirolitică sau prin metode chimice.

**C. multicomponentă.** Ecuația de compoziție a c. multicomponente se deduce pornind de la aceleași principii ce au fost enunțate la sistemele de doi componenți. Schema cinetică va cuprinde un număr $n^2$ reacții în etapa de propagare, în care $n$ reprezintă numărul monomerilor (componentelor). Cazurile de c. cu mai mult de 3 componente sînt extrem de rare.

Pentru c. ternară schema cinetică a propagării este:

$$\begin{gathered}
\sim m_1^* + \mathrm{M}_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim m_1^*\,;\ \sim m_2^* + \mathrm{M}_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim m_1^*\,;\\
\sim m_3^* + \mathrm{M}_1 \xrightarrow{k_{31}} \sim m_1^*\\
\sim m_1^* + \mathrm{M}_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim m_2^*\,;\ \sim m_2^* + \mathrm{M}_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim m_2^*\,;\\
\sim \mathrm{m}_3^* + \mathrm{M}_2 \xrightarrow{k_{32}} \sim m_2^*\\
\sim m_1^* + \mathrm{M}_3 \xrightarrow{k_{13}} \sim \mathrm{m}_3^*\,;\ \sim m_2^* + \mathrm{M}_3 \xrightarrow{k_{23}} \sim m_3^*\,;\\
\sim m_3^* + \mathrm{M}_3 \xrightarrow{k_{33}} \sim m_3^*
\end{gathered} \tag{19}$$

Ecuația cinetică se poate deduce pe cale cinetică sau statistică. În prima variantă, se admite condiția de staționaritate care, restrîns, se scrie:

$$\begin{gathered}
V_{12} + V_{13} = V_{21} + V_{31}\\
V_{21} + V_{23} = V_{12} + V_{32}\\
V_{31} + V_{32} = V_{13} + V_{23}
\end{gathered} \tag{20}$$

unde $V_{ij}$ sînt vitezele reacțiilor corespunzătoare din etapa de propagare. Ecuațiile (20) denotă constanta în sistem a centrilor activi. Din combinarea setului celor trei viteze de consum a monomerilor în etapa de propagare cu cele trei ecuații ale condiției de staționare rezultă următoarea relație de compoziție pentru rapoartele monomerilor în copolimerul ternar:

$$\begin{gathered}
\mathrm{d}[\mathrm{M}_1] : \mathrm{d}[\mathrm{M}_2] : \mathrm{d}[\mathrm{M}_3] =\\
= [\mathrm{M}_1]\left\{\frac{[\mathrm{M}_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[\mathrm{M}_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[\mathrm{M}_3]}{r_{31}r_{23}}\right\}\left\{[\mathrm{M}_1] + \frac{[\mathrm{M}_2]}{r_{12}} + \frac{[\mathrm{M}_3]}{r_{13}}\right\} :\\
: \left\{[\mathrm{M}_2]\,\frac{[\mathrm{M}_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[\mathrm{M}_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[\mathrm{M}_3]}{r_{32}r_{13}}\right\} \cdot\\
\cdot \left\{[\mathrm{M}_2] + \frac{[\mathrm{M}_1]}{r_{21}} + \frac{[\mathrm{M}_3]}{r_{23}}\right\} : \left\{[\mathrm{M}_3]\ \frac{[\mathrm{M}_1]}{r_{13}r_{21}} + \right.\\
\left. + \frac{[\mathrm{M}_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[\mathrm{M}_3]}{r_{13}r_{23}}\right\}\left\{[\mathrm{M}_3] + \frac{[\mathrm{M}_1]}{r_{31}} + \frac{[\mathrm{M}_2]}{r_{32}}\right\}
\end{gathered} \tag{21}$$

După unele aproximări, relația (21) devine:

$$\begin{gathered}
\mathrm{d}[\mathrm{M}_1] : \mathrm{d}[\mathrm{M}_2] : \mathrm{d}[\mathrm{M}_3] = [\mathrm{M}_1]\left\{[\mathrm{M}_1] + \frac{[\mathrm{M}_2]}{r_{12}} + \frac{[\mathrm{M}_3]}{r_{13}}\right\} :\\
: [\mathrm{M}_2]\,\frac{r_{21}}{r_{12}}\left\{\frac{[\mathrm{M}_1]}{r_{21}} + [\mathrm{M}_2] + \frac{[\mathrm{M}_3]}{r_{23}}\right\} :\\
: [\mathrm{M}_3]\,\frac{r_{31}}{r_{13}}\left\{\frac{[\mathrm{M}_1]}{r_{31}} + \frac{[\mathrm{M}_2]}{r_{32}} + [\mathrm{M}_3]\right\}
\end{gathered} \tag{22}$$

analog

$$P_{22} = \frac{r_2[M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1 - P_{21} \qquad (13a)$$

Pentru alcătuirea unei succesiuni de $n$ unităţi de tipul $M_1$ sînt necesare $(n-1)$ acte de adiţie a acestui monomer, urmate de legarea lui $M_2$. Probabilitatea fenomenului se dă prin:

$$\alpha_{n,M_1} = P_{11}^{n-1}(1-P_{11}) = P_{11}^{n-1} \cdot P_{12} \qquad (14)$$

analog

$$\alpha_{n,M_2} = P_{22}^{n-1}(1 - P_{22}) = P_{22}^{n-1} P_{21} \qquad (14a)$$

Funcţiile $\alpha_{n,M_1}$ şi $\alpha_{n,M_2}$ reprezintă fracţiile molare ale fragmentelor cu $n$ unităţi de tip $M_1$, respectiv $M_2$. Secvenţele de aceeaşi componentă au o distribuţie dimensională care variază cu conversia deoarece raportul $[M_1]/[M_2]$ din amestecul de monomeri se schimbă continuu, pe durata desfăşurării reacţiei. Acest fenomen se poate descrie cu o funcţie de distribuţie ($w_{M_i}$) care, pentru blocurile de tip $M_1$, ia forma:

$$w_{M_i} = \left(r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^{n-1} \Big/ \left(1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}\right)^{n} \qquad (15)$$

Harwood şi Ritchey caracterizează structura copolimerilor cu ajutorul unui parametru $R$, denumit de ei *numărul seriei*, care reprezintă media numărului tuturor secvenţelor ce revin la 100 unităţi structurale. La calcularea conţinutului procentual al legăturilor $M_1-M_2$ într-un copolimer, fiecare secvenţă omogenă constituită din unităţi $M_1$ este urmată de o legătură $M_1-M_2$. Urmînd un astfel de raţionament se poate scrie:

$$\%(M_1-M_2) = \%(M_2-M_1) = R/2 \qquad (16)$$

iar $\%(M_1-M_1) = \%M_1 - R/2$; $\%(M_2-M_2) = \%M_2 - R/2$

Lungimea medie a secvenţelor $\bar{l}_1$ şi $\bar{l}_2$ va fi:

$$\bar{l}_1 = \%M_1/(R/2);\ \bar{l}_2 = \%M_2/(R/2)$$

Probabilitatea ca o unitate $M_2$ să fie urmată de $M_1$ este egală cu numărul de unităţi $M_2$ care satisfac această condiţie divizată la numărul total de unităţi $M_2$:

$$P_{21} = (R/2)/\%\ M_2$$

analog:

$$P_{12} = (R/2)/\%\ M_1; \qquad (17)$$

$$P_{11} = (\%M_1 - R/2)/\%M_1;\ P_{22} = (\%M_2 - R/2)/\%M_2,$$

fiind adevărate şi relaţiile $P_{11} + P_{12} = 1$; $P_{12} + P_{21} = 1$. Probabilitatea frecvenţei triadelor de un anumit tip se poate scrie prin produsul probabilităţii diadelor componente. De exemplu, pentru secvenţa $M_iM_iM_j$ există $P_{ii}$, $P_{ij}$ ş.a.m.d. Suma combinaţiilor posibile este egală cu unitatea. Raţionamentul se poate extinde la secvenţe de orice lungime:

$$M_iM_iM_jM_jM_i = P_{ii}, P_{ij}, P_{jj}, P_{ji}$$

Numărul seriei $R$ se calculează cu relaţia:

$$R = \frac{200}{2 + r_1 f_1/f_2 + r_2 f_2/f_1} \qquad (18)$$

Experimental, microstructura copolimerilor se stabileşte spectral (IR, RMN), prin analiză termică diferenţială, gazcromatografie pirolitică sau prin metode chimice.

**C. multicomponentă.** Ecuaţia de compoziţie a c. multicomponente se deduce pornind de la aceleaşi principii ce au fost enunţate în sistemele de doi componenţi. Schema cinetică va cuprinde un număr $n^2$ reacţii în etapa de propagare, în care $n$ reprezintă numărul monomerilor (componentelor). Cazurile de c. cu mai mult de 3 componente sînt extrem de rare.

Pentru c. ternară schema cinetică a propagării este:

$$\begin{gathered}
\sim m_1^* + M_1 \xrightarrow{k_{11}} \sim m_1^*;\ \sim m_2^* + M_1 \xrightarrow{k_{21}} \sim m_1^*;\\
\sim m_3^* + M_1 \xrightarrow{k_{31}} \sim m_1^*\\
\sim m_1^* + M_2 \xrightarrow{k_{12}} \sim m_2^*;\ \sim m_2^* + M_2 \xrightarrow{k_{22}} \sim m_2^*; \qquad (19)\\
\sim m_3^* + M_2 \xrightarrow{k_{32}} \sim m_2^*\\
\sim m_1^* + M_3 \xrightarrow{k_{13}} \sim m_3^*;\ \sim m_2^* + M_3 \xrightarrow{k_{23}} \sim m_3^*;\\
\sim m_3^* + M_3 \xrightarrow{k_{33}} \sim m_3^*
\end{gathered}$$

Ecuaţia cinetică se poate deduce pe cale cinetică sau statistică. În prima variantă, se admite condiţia de staţionaritate care, restrîns, se scrie:

$$\begin{aligned}
V_{12} + V_{13} &= V_{21} + V_{31}\\
V_{21} + V_{23} &= V_{12} + V_{32} \qquad (20)\\
V_{31} + V_{32} &= V_{13} + V_{23}
\end{aligned}$$

unde $V_{ij}$ sînt vitezele reacţiilor corespunzătoare din etapa de propagare. Ecuaţiile (20) denotă constanta în sistem a centrilor activi. Din combinarea setului celor trei viteze de consum a monomerilor în etapa de propagare cu cele trei ecuaţii ale condiţiei de staţionare rezultă următoarea relaţie de compoziţie pentru rapoartele monomerilor în copolimerul ternar:

$$\begin{gathered}
d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] =\\
= [M_1]\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}r_{21}} + \frac{[M_2]}{r_{21}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{31}r_{23}}\right\}\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}:\\
:\left\{[M_2]\frac{[M_1]}{r_{12}r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{12}r_{32}} + \frac{[M_3]}{r_{32}r_{13}}\right\}\cdot\\
\cdot\left\{[M_2] + \frac{[M_1]}{r_{21}} + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\}:\left\{[M_3]\frac{[M_1]}{r_{13}r_{21}} +\right.\\
\left. + \frac{[M_2]}{r_{23}r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}r_{23}}\right\}\left\{[M_3] + \frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}}\right\} \qquad (21)
\end{gathered}$$

După unele aproximări, relaţia (21) devine:

$$\begin{gathered}
d[M_1] : d[M_2] : d[M_3] = [M_1]\left\{[M_1] + \frac{[M_2]}{r_{12}} + \frac{[M_3]}{r_{13}}\right\}:\\
:[M_2]\frac{r_{21}}{r_{12}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{21}} + [M_2] + \frac{[M_3]}{r_{23}}\right\}:\\
:[M_3]\frac{r_{31}}{r_{13}}\left\{\frac{[M_1]}{r_{31}} + \frac{[M_2]}{r_{32}} + [M_3]\right\} \qquad (22)
\end{gathered}$$

Constantele de c. au forma:

$$r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}; \quad r_{21} = \frac{k_{22}}{k_{21}}; \quad r_{31} = \frac{k_{33}}{k_{31}}$$

$$r_{23} = \frac{k_{22}}{k_{23}}; \quad r_{32} = \frac{k_{33}}{k_{32}}; \quad r_{13} = \frac{k_{11}}{k_{13}}$$

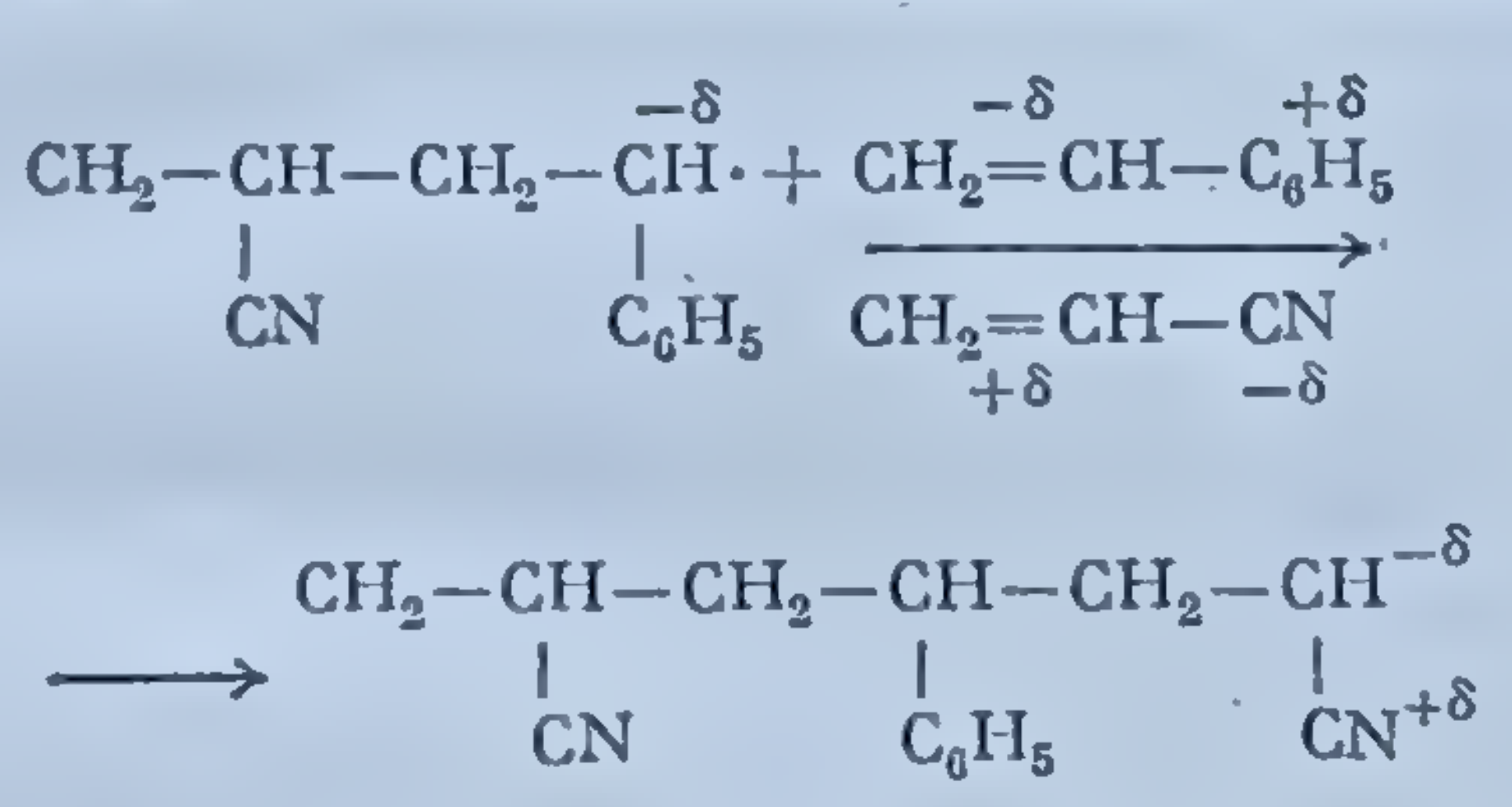
Ecuațiile (21) și (22) sînt definite dacă toate constantele de c. sînt diferite de zero, adică toți monomerii sînt homopolimerizabili. În caz contrar, se utilizează relații deduse pentru cazuri speciale.

**Reactivitatea monomerilor în c. radicalică.** Reacțiile de c. prezintă avantajul posibilității de apreciere cantitativă a reactivității monomerilor față de un radical specific, cît și a reactivității radicalilor față de un anumit monomer. La baza acestor evaluări stau constantele de c. $r_1$ și $r_2$. Comportarea monomerilor în c. radicalică este determinată de factori structurali care induc efecte *sterice*, *polare*, sau de *stabilizare prin rezonanță*, modificînd reactivitatea monomerului și radicalului corespunzător, dar în mod diferit.

*Efectul polar* este cauzat de acțiunea donor-acceptoare a diferitelor grupări ($-CN$, $-NO_2$, $-Cl$, $-C_6H_5$, $-OR$, $-CH_3$) care produc deplasarea electronilor $\pi$ din legătura dublă:

$$\underbrace{CH_2=CH}_{+\delta} \rightarrow \underset{-\delta}{R} \quad \text{ori} \quad \underbrace{CH_2=CH}_{-\delta} \leftarrow \underset{+\delta}{R'}$$

La c. monomerilor cu polarități diferite, în condițiile în care și radicalii acceptă deplasări electronice similare, se constată preferința acestora din urmă de a lega monomerul străin (c. în cruce) în acord cu atracția electrostatică. De exemplu:



$$\underset{\displaystyle CN}{CH_2-\underset{|}{CH}}-CH_2-\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{-\delta}{CH}}\cdot + \overset{-\delta}{CH_2}=CH-\overset{+\delta}{C_6H_5} \xrightarrow[\underset{+\delta\qquad -\delta}{CH_2=CH-CN}]{} $$

$$\longrightarrow CH_2-\underset{CN}{CH}-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-CH_2-\underset{CN^{+\delta}}{CH^{-\delta}}$$

În astfel de sisteme $r_1 < 1$ și $r_2 < 1$ ($r_1 \cdot r_2 < 1$), ceea ce reflectă o tendință de alternare. Însușirea este proprie perechilor de monomeri care generează radicali *stabilizați* similar *prin rezonanță*. În situații contrare, monomerul rezonant va fi preferat de ambii radicali. Din punctul de vedere al capacității de rezonare, monomerii se împart în două grupe: activi și inactivi. Primii se referă la derivații vinilici cu substituenți nesaturați aflați în conjugare $\pi-\pi$ cu legătura dublă olefinică, iar derivații caracterizați printr-o conjugare $\pi-p$ (clorură de vinil, acetat de vinil) aparțin monomerilor inactivi. La c. unui monomer activ ($M_1$) cu unul inactiv ($M_2$), $r_1 \gg 1$, iar $r_2 \ll 1$. Cauza o constituie faptul că primul derivat conduce la un radical stabilizat prin rezonanță (inactiv), iar cel de al doilea la un radical foarte puțin stabilizat. Tendința va fi de trecere într-o stare energetică favorabilă. Studiile asupra reactivității relative a monomerilor au arătat că substituenții activează derivații vinilici în ordinea:

$$\underbrace{-C_6H_5 > -CH=CH_2 > -COCH_3 > CN >}_{\text{monomeri conjugați}}$$

$$\underbrace{> -COOR > -Cl > -OCOCH_3 > OR}_{\text{monomeri neconjugați}}$$

monomeri conjugați – monomeri neconjugați.

Această serie este exact opusă reactivității radicalilor care vor fi cu atît mai stabili cu cît substituentul are capacitatea mai mare de rezonanță. Efectul de conjugare are un rol mai mare în suprimarea reactivității radicalului decît în cea de accentuare a activității monomerului.

*Efectele sterice* în c. sînt ilustrate de comportarea etenelor 1,1- sau 1,2-disubstituite. Acestea din urmă sînt incapabile de homopolimerizare, în schimb participă cu ușurință în reacțiile de c. cu derivații mono- sau chiar 1,1-disubstituiți, producînd copolimeri alternanți pentru domenii largi ale compoziției amestecului de plecare.

**Influența condițiilor de reacție.** Datorită caracterului neutru al reacțiilor radicalice, rapoartele de reactivitate în c. derivaților vinilici ar trebui să fie insensibile la schimbarea mediului de reacție. Se constată însă că monomerii ionogeni copolimerizează diferit la valori ridicate de *p*H (de exemplu acid acrilic, stiren sulfonat de sodiu), iar cei neionizabili se pot asocia cu formare de punți de hidrogen schimbîndu-și starea sub care activează în proces. O cauză mult dezbătută de influență a mediului asupra $r_1$ și $r_2$ se referă la fenomenele asocierii solventului cu monomerii, pe seama interacțiunilor dipol-dipol, sau a legăturilor de hidrogen. Datorită lor se produce o schimbare în distribuirea electronilor în monomer (de exemplu polarizarea) sau a formelor de asociere sub care activează monomerul. Datorită posibilităților de asociere a monomerilor și radicalilor cu solventul se schimbă compoziția produsului obținut, care poate fi descrisă cu o ecuație de forma:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{\dfrac{\alpha k_{11} + k'_{11}(1-\alpha)}{\alpha k_{12} + k'_{12}(1-\alpha)}[M_1] + [M_2]}{[M_1] + \dfrac{k_{22}\beta + k'_{22}(1-\beta)}{k_{21}\beta + k'_{21}(1-\beta)}[M_2]} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \tag{22'}$$

unde: $\alpha$ și $\beta$ sînt fracțiile de radicali necomplexați, iar $k'_{ij}$ – constantele de viteză ale formării complecșilor radical-solvent. Dacă radicalul necomplexat este inactiv ($k'_{11} = k'_{12} = k'_{21} = k'_{22} = 0$) ecuația (22) se reduce la forma obișnuită a relației de compoziție Mayo-Lewis și nu se va evidenția nici un efect al solventului asupra rapoartelor de reactivitate. La c. în sistem heterogen se formează adesea copolimeri a căror compoziție diferă de cea a copolimerilor obținuți în masă sau soluție. Asemenea abateri apar îndeosebi cînd compoziția copolimerului la locul de reacție diferă de cea din volumul masei de reacție datorită mai multor factori: solubilitatea diferențiată a monomerilor în mediul de dispersie; absorbția preferențială a unui monomer pe suprafața polimerului; difuzia diferită a monomerilor în micele (particole). Deși constantele de c. rămîn aceleași, modificările compoziționale în astfel de sisteme sînt determinate de raportul diferit al concentrațiilor monomerilor la locul de reacție. O influență puternică asupra reactivității monomerilor cu caracter bazic al grupelor funcționale (derivați amidici, nitrilici, vinil piridină) o au sărurile din seria acizilor Lewis ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$, $BF_3$) care măresc viteza de c. și modifică compoziția copolimerului. Interacțiuni similare sărurilor anorganice sînt cauzate de combinațiile aromatice ce formează complecși $\pi$ cu radicalii. La c. derivaților electronodonori (stiren, $\alpha$-MS) cu cei electronoacceptori (anhidrida maleică), care prezintă capacitatea de a forma complecși cu transfer de sarcină, se remarcă tendința producerii copolimerilor cu alternare regulată. Studiul influenței mediului de reacție asupra c. radicalice are un deosebit interes practic. Acțiunea dirijată a mediilor active permite corectarea capacității de reacție a monomerilor, cît și rezolvarea unor probleme specifice ale c., legate de obținerea unor produse plecînd de la monomeri activi și inactivi, creșterea omogenității compoziționale a copolimerilor sau reglarea gradului de alternare.

*Temperatura* influențează procesul de c., în măsura în care acesta decurge în condițiile echilibrului, polimerizare↔depolimerizare. În celelalte condiții ea prezintă o influență redusă asupra constantelor de c. Se constată totuși o tendință de micșorare a selectivității la temperaturi mari, cînd rapoartele de reactivitate tind să se apropie de unitate.

*Presiunea.* Informațiile privind influența presiunii asupra c. și a constantelor de c. sînt mai restrînse, deși procesele la presiuni ridicate au aplicabilitate industrială. Se remarcă o scădere a selectivității la presiuni ridicate, creîndu-se condițiile obținerii unor copolimeri ideali, fără ca fenomenul să aibă un caracter general. Se reține totuși influența favorabilă a presiunii, în sensul creșterii capacității de polimerizare a monomerilor greu homopolimerizabili, cum sînt olefinele ciclice, etenele, 1,1- și 1,2-disubstituite. În unele cazuri efectul presiunii este mult mai energic în polimerizarea monomerilor cu impiedicări spațiale decît la cei nesubstituiți.

*SCHEMA Q-e.* Schema Q-e reprezintă un procedeu de apreciere cantitativă a reactivității monomerilor în c. radicalică. În elaborarea acestei scheme s-a plecat de la ipoteza că o constantă de viteză $k_{ij}$, ce caracterizează atacul radicalului *i* asupra monomerului *j*, poate fi descrisă printr-o relație de forma:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j) \tag{23}$$

unde: *i*, *j* sau *k* reprezintă monomerii 1, 2, 3 etc.; $P_i$ — un parametru caracteristic radicalului *i*; $Q_j$ — reactivitatea generală a monomerului *j*; $e_i$ și $e_j$ — parametri ce caracterizează efectele polare. Cu aceste notații, constantele de c. se descriu prin relațiile:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2}\exp[-e_1(e_1-e_2)] \tag{24}$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1}\exp[-e_2(e_2-e_1)]$$

iar

$$r_1 \cdot r_2 = \exp[-(e_1-e_2)^2] \tag{25}$$

Schema $Q-e$ are un caracter empiric și totodată aproximativ, însă pe baza ei se pot preevalua constantele de c. și se pot face unele considerații asupra modului în care va reacționa perechea de monomeri aleasă. Un neajuns al schemei $Q-e$ este acela că nu ia în considerare factorii sterici. Aplicarea acestei metode la monomeri nehomopolimerizabili (cu substituenți voluminoși) duce inevitabil la o nedeterminare. Valorile *Q* și *e* se calculează din date experimentale. Pentru stiren se consideră convențional $Q = 1,0$ și $e = -0,8$. Pentru alți monomeri, valorile *Q* și *e* se evaluează pe baza mărimilor $r_1$ și $r_2$, cu ajutorul relațiilor (24). Se consideră că monomerul și radicalul corespunzător lui se caracterizează de aceeași valoare *e* dată printr-o relație de forma:

$$e_i = e_i(d\varepsilon kT)^{1/2} \tag{26}$$

în care: $e_i$ este sarcina radicalului $M_i$; *d* — distanța între sarcini în starea de tranziție; ε — constanta dielectrică; *k* — constanta lui Boltzman; *T* — temperatura absolută. Ulterior problema reactivității monomerilor în procesul de c. a fost tratată într-o manieră mai sofisticată și s-au pus într-o oarecare măsură bazele teoretice pentru efectul substituenților care în parametrii $Q-e$ este exprimat empiric. De asemenea, există numeroase tentative de determinare a mărimilor *Q* și *e* din proprietățile fizice ale monomerilor, precum absorbția în ultraviolet a legăturii duble sau deplasarea chimică a $^{13}C$ în spectroscopia RMN. Mulți cercetători au precizat similaritatea schemei $Q-e$ cu ecuația Hammett-Taft.

**Viteza reacției de c. binară.** Viteza globală a c. radicalice a sistemelor bicomponente se obține rezolvînd sistemul de ecuații alcătuit din suma vitezelor de consum ale monomerilor în condițiile de staționaritate scrise pentru concentrația fiecărui radical în parte, cît și pentru cantitatea totală a acestora din sistem. Ultima ia în considerare posibilitățile de întrerupere a c. radicalice. Ecuația globală a c. radicalice este:

$$V_{cop} = \frac{(r_1[M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2)V_i^{1/2}}{\{r_1^2\delta_1^2[M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2[M_1][M_2] + r_2^2\delta_2^2[M_2]^2\}^{1/2}} \tag{27}$$

unde:

$$\delta_1 = \left(\frac{2k_{t(11)}}{k_{11}^2}\right)^{1/2}; \quad \delta_2 = \left(\frac{2k_{t(22)}}{k_{22}^2}\right)^{1/2};$$

$$\varphi = \frac{k_{t(12)}}{(k_{t(11)} \cdot k_{t(22)})^{1/2}}$$

$k_{t(11)}$, $k_{t(22)}$), $k_{t(12)}$ sînt constantele vitezelor de întrerupere. Parametrul φ caracterizează aportul întreruperii în cruce ($k_{t(12)}$), comparativ cu interacțiunea macroradicalilor de același tip. Pentru $\varphi > 1$ predomină întreruperea în cruce, iar viteza de c. scade. Obișnuit, parametrul φ se apropie de unitate pentru monomerii apropiați ca structură (de exemplu stiren—*p*-metoxistiren) și crește foarte mult în cazul monomerilor foarte diferiți ca natură. Din sistemele cercetate valorile foarte mari ale lui φ sînt caracteristice sistemelor cu tendință de alternare pronunțată și arată că se produce de preferință o întrerupere încrucișată. Totodată se remarcă un efect mai puternic al polarității asupra întreruperii încrucișate decît în reacțiile de adiție ale radicalilor.

**C. ionică.** Ca și în cazul homopolimerizării, c. ionică este mai selectivă decît cea radicalică. Numărul de monomeri capabili să copolimerizeze prin mecanism cationic sau anionic este limitat de reactivitatea monomerilor. Cationic copolimerizează, în general, monomerii cu substituenți electronodonori, iar anionic cei cu substituenți electronoacceptori. În c. ionică se obțin în general produse cu alcătuire statistică a catenei de bază și doar foarte rar o tendință de alternare sau bloccopolimerizare. Prin natura lor, procesele ionice vor fi puternic dependente de condițiile în care se desfășoară reacția. Influența substituentului asupra activității monomerilor în c. cationică depinde de măsura în care el mărește densitatea electronică pe legătura dublă și capacitatea lui de a stabiliza prin rezonanță ionul carboniu format. Totuși ordonarea activității monomerilor la c. cationică este mai greu de stabilit decît la cea radicalică. Asupra activității monomerului influențează mai mult condițiile de reacție decît structura lui. Sînt relativ puține lucrări în care să fie studiată activitatea unui număr mai mare de comonomeri în condiții identice (solvent, contraion, temperatura de reacție etc.). Cel mai mult au fost investigați monomerii *m*- și *p*-substituiți ai stirenului în reacția cu alți derivați stirenici (stiren, α-metilstiren, *p*-clorostiren etc.). Substituenții măresc activitatea stirenului, aproape în aceeași ordine în care cresc proprietățile lor electronodonoare, conform seriei:

$$p\text{—OCH}_3 > p\text{—CH}_3 > p\text{—H} > p\text{—Cl} > m\text{—Cl} > m\text{—NO}_2$$

De interes practic este seria activităților relative ale unor monomeri de largă utilizare, precum: izoprenul, acrilonitrilul, propena, izobutena etc., care se așază în ordinea:
esteri vinilici ≫ izobutenă > stiren > acetat de vinil > > izopren > butadienă.

Studiul c. evidențiază că influența factorilor sterici este analogă celei observată la c. radicalică. Comparînd activitatea monomerilor α și β-metilstirenici s-a arătat că α-metilstirenul are activitate mai mare decît stirenul. Scăderea activității la β-metilstiren arată că împiedicările sterice determinate de gruparea metilenică legată în β măresc influența polară, ducînd la creșterea densității electronice pe legătura dublă. *Trans*-β-metil-stirenul este mai activ decît izomerul *cis*-; această deosebire este mult mai mică decît în cazul c. radicalice. Influența solvenților și a contraionilor în c. cationică este destul de complexă. Dependența activității monomerului de caracterul solventului și al contraionului s-a pus în evidență în multe dintre sistemele studiate. În tabelul 1 se prezintă modificarea constantelor de c. pentru sistemul izobutenă și *p*-clorostiren în condițiile c. cationice.

*Tabelul 1*

**Parametrii copolimerizării cationice a izobutenei**

| Izobutenă ($r_1$) | *p*-cloro-stiren | Solvent | Constanta dielectrică ε | Catalizator |
|---|---|---|---|---|
| 1,0 | 1,0 | hexan | 1,8 | $AlBr_3$ |
| 14,7 | 0,15 | nitrobenzen | 36 | $AlBr_3$ |
| 8,6 | 1,2 | nitrobenzen | 36 | $SnCl_4$ |

Temperatura are o influență mai mare asupra constantei de c. în procesul cationic decît în cel radicalic, datorită modificării energiei de activare a reacției de creștere într-un interval mai larg. Unele valori ale constantelor de c. cresc cu temperatura, altele scad. Pentru diferite perechi de monomeri se observă combinații variate ale efectelor. Astfel, pentru sistemul izobutenă-stiren, $r_1$ crește de 1,5 ori, iar $r_2$ de 3 ori, la o creștere a temperaturii de reacție de la −90°C la −30°C; la sistemul α-metilstiren-*p*-clorobenzen, pentru modificarea temperaturii de la −78°C la 0°C, mărimea $r_1$ scade de la 28 la 15, iar $r_2$ crește de la 0,12 la 0,35. Activitatea monomerilor în c. anionică este opusă celei întîlnite în procesele cationice. S-a constatat că activitatea crește sub influența substituenților electrono-acceptori, care scad densitatea electronică pe legătura dublă, sau care stabilizează carbanionul format. S-a stabilit următoarea serie a activității substituenților:

$$-CN > -COOR > -C_6H_5 > -CH=CH_2 > -H$$

Monomerii cu substituenți electrono-donori sînt foarte puțin activi în c. anionică. În c. anionică se constată că monomerii cu grupe substituente puternic electronoacceptoare (metacrilat de metil, acrilonitril) nu intră în reacție cu monomerii hidrocarbonați (stiren, butadienă), din cauza diferențelor foarte mari de reactivitate. Deși vitezele de homopolimerizare ale stirenului și metacrilatului de metil sînt apropiate, centrele active ale monomerilor polari sînt puternic stabilizate și nu adiționează la derivații vinilici hidrocarbonați și, în consecință, procesul se oprește. Caracteristic c. anionice este și faptul că unui anumit sistem de inițiere îi corespund anumiți monomeri. De exemplu, metalele alcaline sînt specifice c. monomerilor conjugați (diene, stiren) sau monomerilor vinilici cu substituenți polari. Asemănător c. cationice și în procesele anionice se remarcă o tendință de comportare ideală. Factorii sterici, în cazul anumitor perechi de monomeri, conduc la formarea de copolimeri alternanți. Dependența constantelor de c. de natura solventului și contraionului este destul de complexă, iar influența lor nu trebuie privită izolat. În particular solvenții pot fi ordonați după capacitatea lor de solvatare. Dintr-un studiu amănunțit referitor la comportarea sistemelor de monomeri în c. sub acțiunea metalelor alcaline, în medii polare, a rezultat o influență mai puțin semnificativă a inițiatorului. Spre deosebire de polimerizarea radicalică, în c. anionică natura substituentului influențează, de regulă, mai mult asupra activității monomerului decît a carbanionului, și de aceea monomerii activi sînt homopolimerizabili în medii de reacție polare cu viteze de reacție apreciabile. Asemenea date arată că, schimbînd natura mediului în prezența unuia și aceluiași catalizator, sau alegînd diverși catalizatori, păstrînd solventul, se pot obține copolimeri ce diferă unul de altul prin compoziție ca și în cazul c. radicalice sau cationice. Într-o serie de cazuri de c. anionică reacția poate decurge fără întrerupere. În astfel de sisteme modificarea compoziției amestecului de monomeri pe parcursul procesului duce la modificarea compoziției în lungul lanțului macromolecular. Particularitatea este folosită frecvent la obținerea de bloc-copolimeri din amestecuri de monomeri cu reactivități diferite. Un loc aparte îl deține c. olefinelor sub acțiunea catalizatorilor Ziegler-Natta, care s-a dezvoltat din dorința de a îmbunătăți proprietățile mecanice ale polietenei prin încorporarea unor mici cantități de butenă sau propenă, cît și pentru obținerea de cauciucuri bazate pe polietenă cu un conținut sporit de olefine superioare. C. Ziegler-Natta are în general un caracter statistic ($r_1 \cdot r_2 \rightarrow 1$). O astfel de comportare este proprie sistemelor în care vitezele relative de adiție a monomerilor la catena crescătoare sînt independente de natura unității ultime. Rapoartele de reactivitate sînt apreciabil influențate de natura catalizatorului, deoarece există dovezi că centrul activ în c. Ziegler include catalizatorul, astfel că pentru sistemul etenă-propenă au fost determinate o gamă largă de constante de c. în funcție de tipul promotorului. Butena-1 a fost copolimerizată cu propena și etena folosind sistemele catalitice bazate pe halogenură de vanadiu și $Al(C_6H_{13})_3$. Cu ambii monomeri butena-1 s-a dovedit a fi mai puțin reactivă. Distribuția secvențială a unor astfel de produse a fost caracterizată cu ajutorul spectroscopiei $^{13}C$—RMN în soluție de *o*-diclorobenzen la 140°C, în termeni de diade și triade.

**C. dienelor.** Monomerii dienici sînt folosiți adesea la c. pentru realizarea unor structuri reticulate. Reacția este, în general, analoagă policondensării la care participă reactanți trifuncționali. Gradul de reticulare depinde de activitatea legăturilor duble a dienelor și de cantitatea acestora în amestecul de reacție în raport cu celălalt monomer. Punctul de la care începe reticularea se poate calcula matematic, admițînd că diena există în cantități relativ mici. Există mai multe cazuri de reticulare prin c. cu diene ordonate, în funcție de activitatea legăturilor duble implicate în proces.

1) Monomer A + diena B—B, cînd toate legăturile duble (A și B) au aceeași activitate. (De exemplu, stiren + divinil benzen.) Punctul de gelifiere se calculează cu relația:

$$p_k = \frac{[A] + [B]}{[B]\overline{GP}_w}$$

unde: [A] și [B] sînt concentrațiile legăturilor duble de tip A și B (nu însă concentrațiile monomerilor), iar $\overline{GP}_w$ — gradul mediu de polimerizare a catenelor liniare ce s-ar obține în absența monomerului B.

2) Monomer A + diena B—B; reactivitatea legăturilor duble este caracterizată de constantele $r_1$ și $r_2$. În aceste condiții

$$p_k = \frac{[r_1[A]^2 + 2[A][B] + r_2[B]^2]^2}{\overline{GP}_w[B]([A] + [B])(r_2[B] + [A])^2}$$

care, pentru [A] ≫ [B], se reduce la:

$$p_k = \frac{[A]\,r_1^2}{[B]\,\overline{GP}_w}$$

3) Monomer A + diena B—C; legăturile A și B au activitate identică, iar C mai mică decît cele două. (De exemplu metacrilat de metil cu alilmetacrilat.) Gradul de reticulare se calculează cu:

$$p_k = 1 - \exp\left(\frac{-1}{2q\overline{GP}_w \cdot r)}\right)$$

unde $q$ este fracția molară a dienei în amestecul de plecare, iar $r$ — raportul activităților grupelor C și B. Prin alegerea sistemului de comonomeri se poate controla procesul luînd în considerare o serie de variabile. Astfel, se poate opri reacția înainte de formarea gelului, urmînd ca reticularea să se producă ulterior.

*Bibl.*: Ham, G., *Copolymerization*, Interscience Publ., New York, 1964; Bresler, S. E. și Erusalimskii, B. L., *Fizika i himia macromolekul*, Ed. Nauka, Moskva, 1965; Simionescu, C. și Oprea Cl., *Tratat de chimia compușilor macromoleculari*, vol. I, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1973; Odian, G., *Osnovî himii polimerov*, Ed. Mir, Moskva, 1974; Erusalimskii și Linbețkii, S. G., *Profesî ionoi polimerizații*, Ed. Himiia, Leningrad, 1974; Kwant, P. W., *J. Polymer Sci., Polym. Chem*, Ed. *17*, 1331 (1979).

**COPRECIPITARE**, fenomen de separare sub formă de precipitat a unor componenți dintr-o soluție care, în mod obișnuit, sînt solubili în condițiile de precipitare. **C.** nu se supune legilor echilibrului chimic și stoechiometrici. *Contaminarea* precipitatelor prin **c.** constituie o sursă de erori în metodele de analiză și, de asemenea, un inconvenient în procesele de purificare prin precipitare. Uneori însă fenomenul de **c.** este folosit în sens util ca metodă de separare a unor elemente în urme prin *colectare* într-un precipitat sau pe un precipitat. **C.** se poate realiza pe mai multe căi: adsorbție, incluziune, ocluziune, formarea de soluții solide (izomorfism), postprecipitare. Cantitatea de substanță *adsorbită* pe unitatea de masă a fazei solide este dependentă de natura substratului și de concentrația în soluție a acestei substanțe. Dacă pe suprafața precipitatului există un număr mic de centri de adsorbție este posibilă o saturare a suprafeței cu substanța adsorbită, prin formarea unui strat monomolecular, situație în care fenomenul poate fi descris de izoterma de adsorbție a lui Langmuir:

$$Q = \frac{K \cdot C}{1 + K'C}, \tag{1}$$

în care $Q$ reprezintă cantitatea de substanță adsorbită pe unitatea de masă, iar $K$ și $K'$ sînt constante caracteristice ale sistemului. În cazul soluțiilor diluate:

$$Q = KC, \tag{2}$$

deoarece $K'C \ll 1$. $Q$ devine în acest caz direct proporțional cu $C$. Dimpotrivă, la soluțiile concentrate, cînd $1 + K'C \simeq K'C$, cantitatea de substanță adsorbită tinde către o limită egală cu $\frac{K}{K'}$. Relația (1) arată că $Q$ descrește în mai mică măsură decît concentrația $C$ în soluție și deci impuritățile adsorbite nu pot fi îndepărtate complet prin spălarea precipitatului. Rezultă că pentru obținerea de precipitate pure sînt necesare condiții speciale încă din etapa formării precipitatului, și anume: efectuarea precipitării din soluții cît mai diluate; efectuarea precipitării la cald, cînd se formează cristale mari și deci un precipitat cu o suprafață specifică mică; efectuarea precipitării în prezența unui electrolit indiferent care, saturînd forțele de adsorbție, reduce adsorbția impurităților. Tot din relația (1) rezultă și faptul că, după o prealabilă dizolvare a unui precipitat, la următoarea precipitare concentrația impurităților fiind mai mică se poate obține un precipitat mai pur. Precipitarea repetată este folosită pentru purificarea precipitatelor. Deoarece cristalele unui precipitat cresc în timp, straturile de solid care se depun pe cristal pot include impuritățile adsorbite pe stratul anterior. Cantitatea de impurități incluse este direct proporțională cu concentrația acestora în soluție și cu viteza de creștere a cristalelor precipitatului. La viteze mari de creștere, cristalul poate include și picături microscopice de soluție, fenomen denumit *ocluziune*. Se obțin astfel precipitate impurificate prin *incluziune* și *ocluziune*. Dacă o impuritate prezentă în soluție formează cu reactivul de precipitare o specie chimică izomorfă cu specia care precipită, este posibilă impurificarea prin *substituție izomorfă*, cînd se formează *cristale mixte* (soluții solide). Prin acest mecanism impuritatea se incorporează permanent în rețeaua cristalină a precipitatului și nu se poate îndepărta prin spălarea acestuia. De exemplu, ionii $K^+$ substituie izomorf ionii de $Ba^{2+}$ în $BaSO_4$. Acest fapt este posibil deoarece ionii $K^+$ și $Ba^{2+}$ au aceeași rază ($r = 1{,}33 \cdot 10^{-8}$ cm). Ionii de $Na^+$, cu o rază mai mică ($r = 9{,}50 \cdot 10^{-9}$ cm), nu substituie izomorf ionii de $Ba^{2+}$. Formarea precipitatelor impurificate prin substituție izomorfă constituie de cele mai multe ori un proces foarte complex, datorat necesității respectării electroneutralității fazei solide. Astfel, chiar în exemplul dat, ionul $K^+$ substituind ionul $Ba^{2+}$ conduce la un dezechilibru al sarcinilor care este compensat de un ion $H^+$ cu formarea anionului $HSO_4^-$ cu rază apropiată de a anionului $SO_4^{2-}$. Substituirea ionului $Ba^{2+}$ cu doi ioni $K^+$ nu este posibilă datorită faptului că în rețea nu au loc doi ioni $K^+$. Asigurarea electroneutralității prin formarea anionilor $HSO_4^-$ impune condiții corespunzătoare de aciditate a soluției din care se face **c.** Astfel, **c.**, în acest caz, are loc numai la $pH < 5$, cînd în soluție anionii $HSO_4^-$ se găsesc în concentrație mare. Într-un precipitat impurificat prin substituție izomorfă, în primul moment după precipitare impuritățile sînt distribuite în cristal în mod întîmplător (neomogen). După ședere, în timpul maturizării precipitatului, au loc transformări structurale ale cristalelor care tind să conducă la o distribuție omogenă a speciei coprecipitate. Procesul este controlat în final de *constanta de distribuție omogenă* $D$:

$$D = \frac{[SP]_s[SCP]_p}{[SP]_p[SCO]_s} \tag{3}$$

în care SP și SCP reprezintă „specia precipitată" și, respectiv „specia coprecipitată", iar $s$ și $p$ — soluția și faza solidă (precipitatul). În cele mai multe cazuri echilibrul de distribuție omogenă se stabilește foarte lent, astfel că evaluarea gradului de impurificare prin substituție izomorfă din constanta $D$ nu se poate face cu precizie. Dacă în soluția din care se precipită o specie chimică există o altă specie chimică ce poate forma soluții suprasaturate, aceasta din urmă poate să precipite prin depunere pe precipitatul inițial, care joacă rol de germeni de precipitare. Acest fenomen este denumit *postprecipitare*. Precipitatul primar induce deci formarea precipitatului secundar. Fenomenul de postprecipitare impurifică precipitatul primar la suprafață. Postprecipitarea este întîlnită frecvent la precipitarea unor cationi sub formă de sulfuri. Sulfura de zinc precipită adesea pe suprafața altor sulfuri cu produs de solubilitate mai mic, ca de exemplu HgS, CuS, $As_2S_3$ și altele. Postprecipitarea în acest caz este explicată și prin faptul că precipitatele de sulfuri adsorb la suprafața lor anioni $S^{2-}$ și astfel, pe suprafața precipitatului crește concentrația de $S^{2-}$, care depășește valoarea produsului de solubilitate al sulfurii ce urmează să coprecipite (de exemplu ZnS). Impurificarea prin postprecipitare este evitată în mare măsură dacă precipitatul primar se filtrează și se spală imediat după formarea sa. Fenomenele care conduc la **c.**

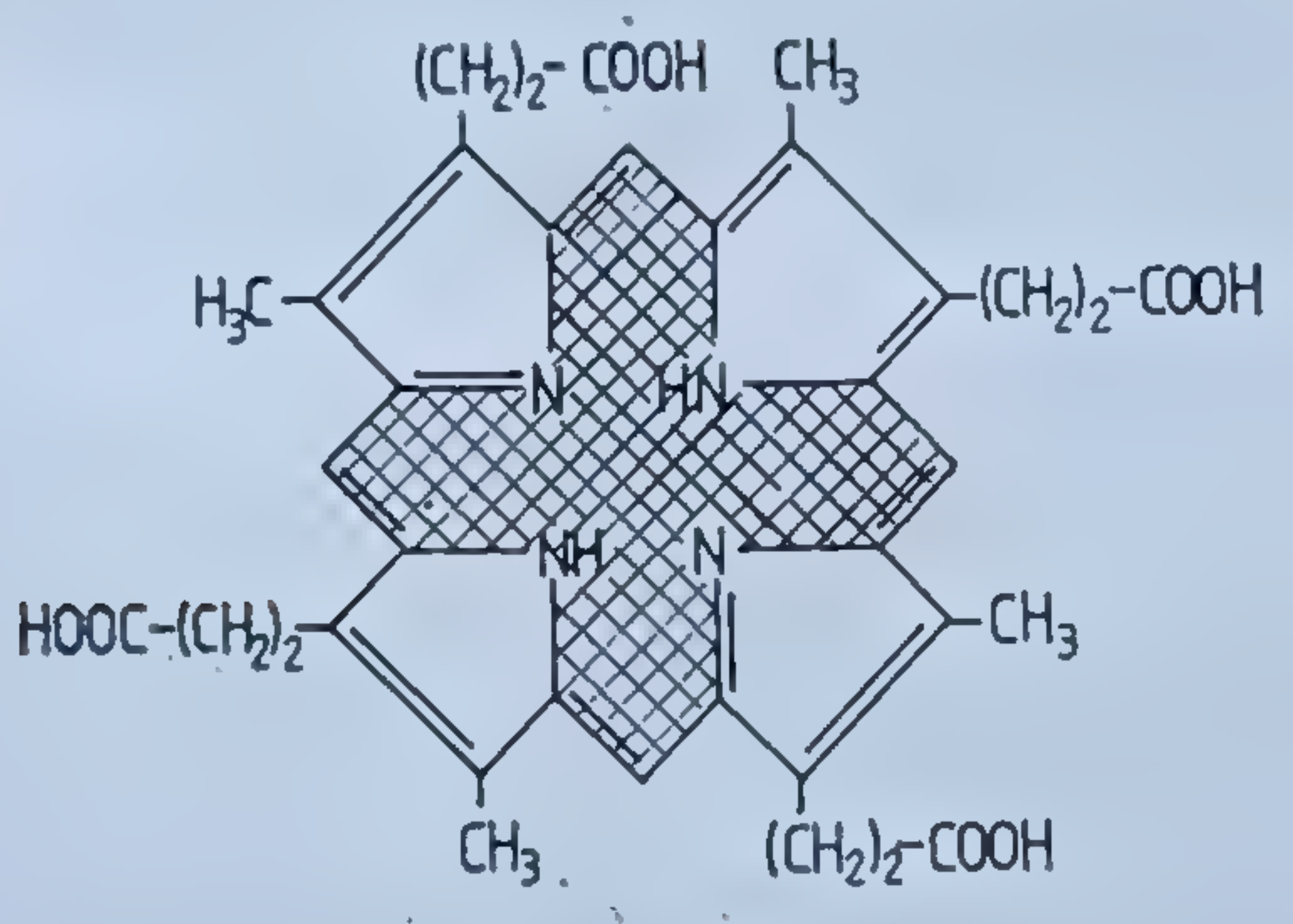
fiind diverse şi greu de controlat fac precipitarea, ca metodă de purificare, puţin eficace pentru obţinerea de produse de înaltă puritate. În astfel de cazuri se foloseşte precipitarea repetată care este costisitoare prin randamente finale mici.
V. *Precipitare*, *Separare*, *Solubilitate*.

*Bibl.*: Walton, A. G., *The Formation and Properties of Precipitates*, Interscience, New York, 1967; Popa, Gr., Croitoru, V., *Chimie analitică cantitativă. Gravimetria*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971; Popa, Gr., Paralescu, I., *Chimie analitică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1977; Kèkedy, L., *Chimie analitică calitativă*, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1982.

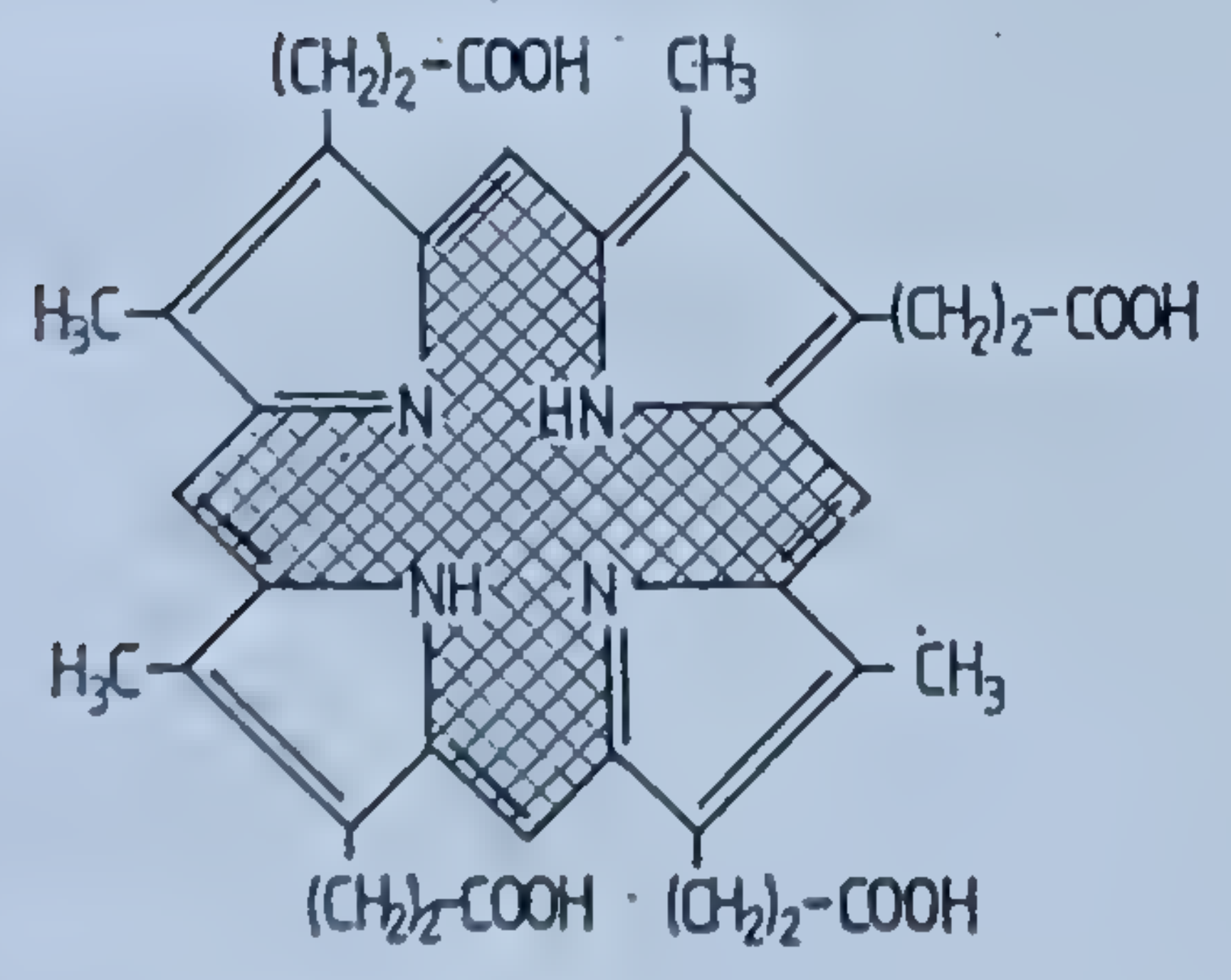
**COPROPORFIRINĂ**, compus megaciclic de natură porfirinică, avînd masa moleculară 644. Se găseşte în cantităţi mari în materiile fecale. Are formula brută:

$$C_{20}H_4NH_2(CH_3)_4(CH_2-CH_2-COOH)_4.$$

În realitate este vorba de doi izomeri aparţinînd tipurilor I şi III, la c. I (patologică) şi c. III (fiziologică), care sînt 1, 3, 5, 7-tetrametil-2,4,6,8-beta-tetra-propanoil porfirină şi, respectiv, 1, 3, 5, 8-tetrametil-2,4, 6, 7-β-tetrapropanoil porfirină.

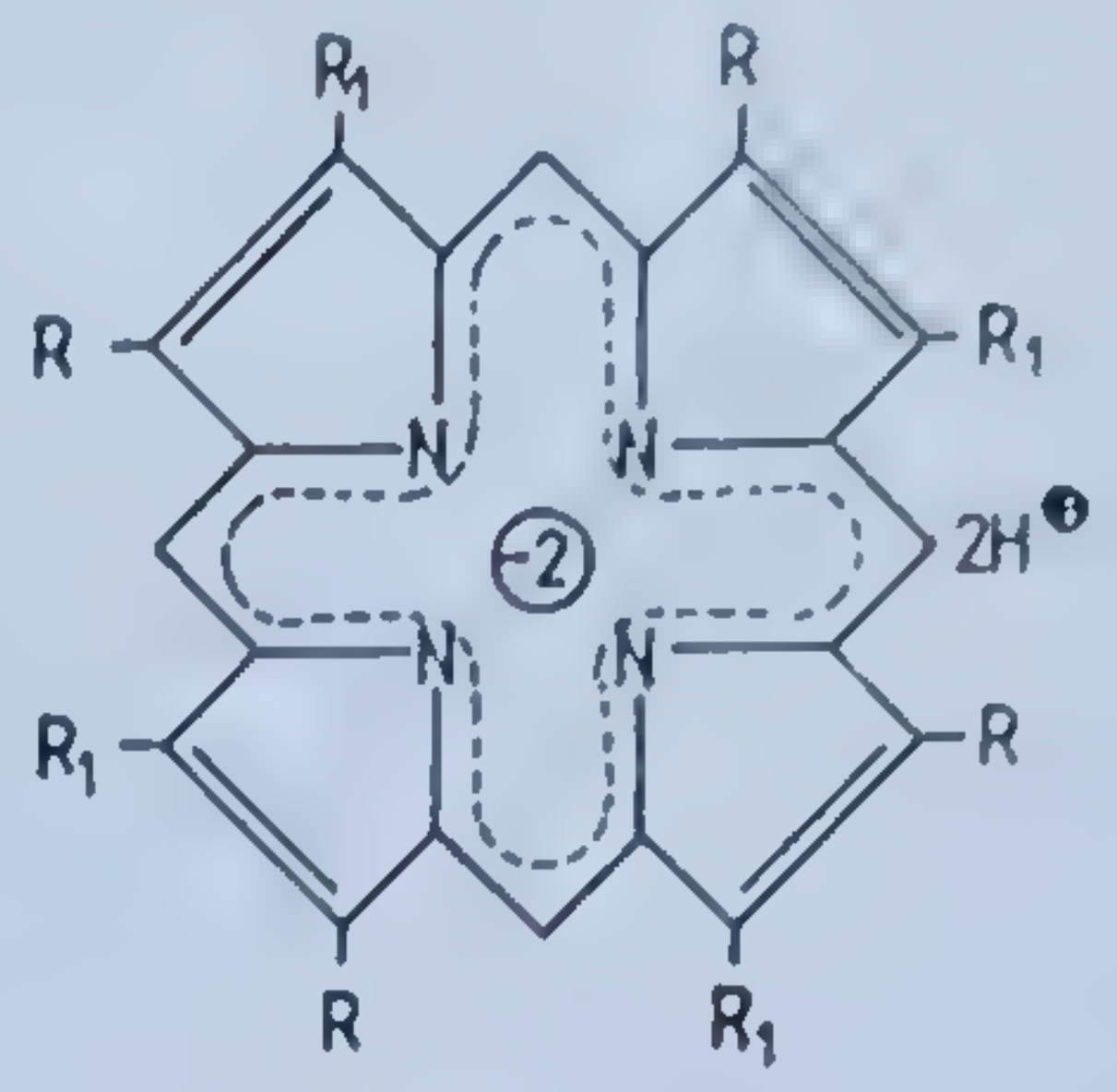


Coproporfirina I

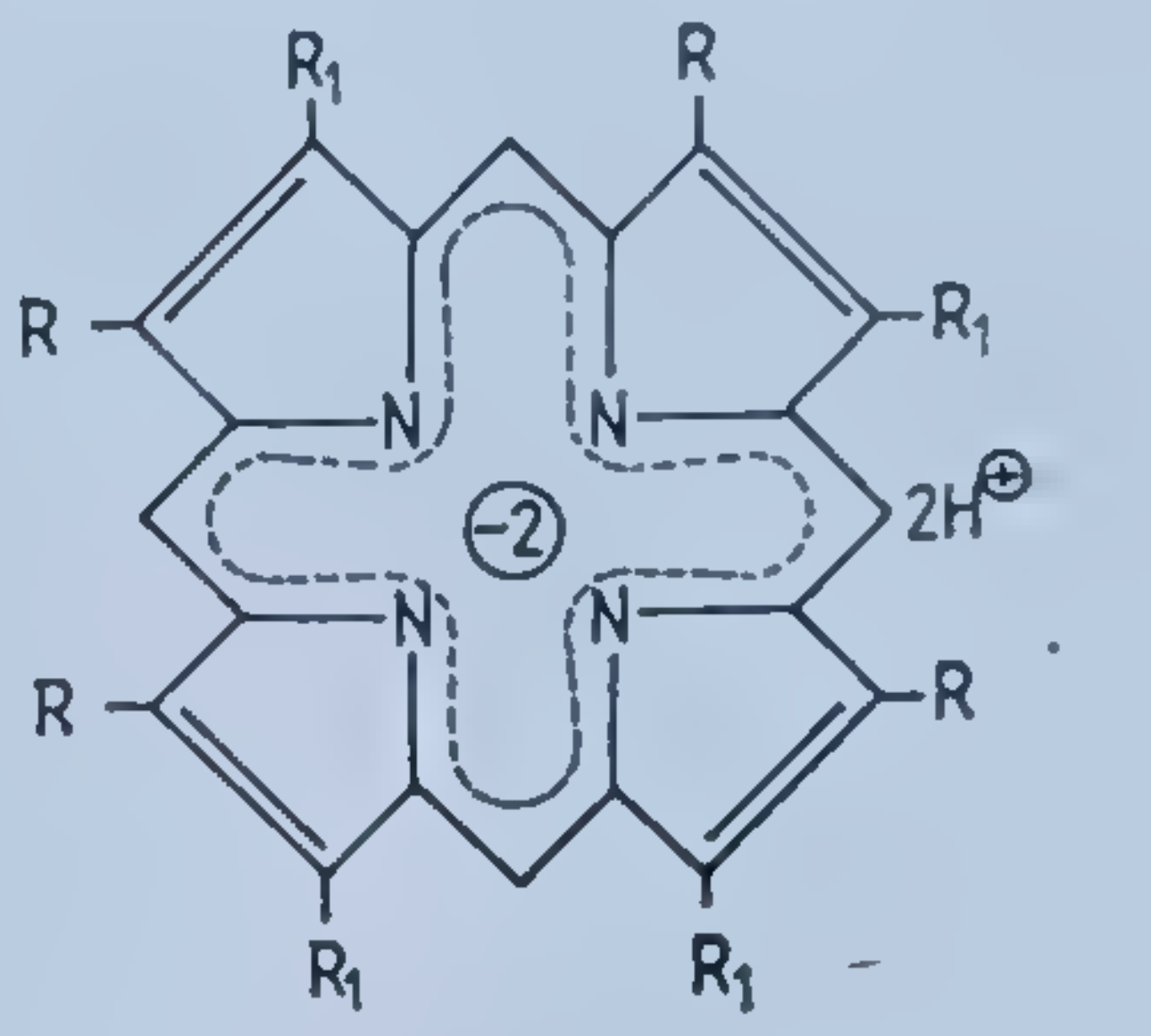


Coproporfirina III

C. sînt derivaţi porfirinici fără fier. Cele două c. naturale se deosebesc, prin poziţiile celor opt substituenţi ai nucleului porfirinic, c. I fiind derivatul simetric. Asupra structurii şi existenţei acestor compuşi se impun cîteva observaţii:
a) Cele două structuri au elemente de simetrie (sau de asimetrie) comune şi elemente individuale. Cele comune ţin de sistemul porfirinic, cele individuale de poziţiile substituenţilor.
b) În ambele c. poziţiile α, β, γ şi δ nu sînt substituite. Aceste poziţii fac parte din „crucea aromatică" a sistemului (partea haşurată din figură), adică din acea parte a sistemului care îi asigură o structură aromatică la care se aplică regula lui Hückel.
c) Considerînd numai delocalizarea electronilor se observă că de fapt se substituie legăturile duble „nearomatice", ca şi cum prin acestea ele ar fi blocate împotriva unor posibilităţi de reacţie:

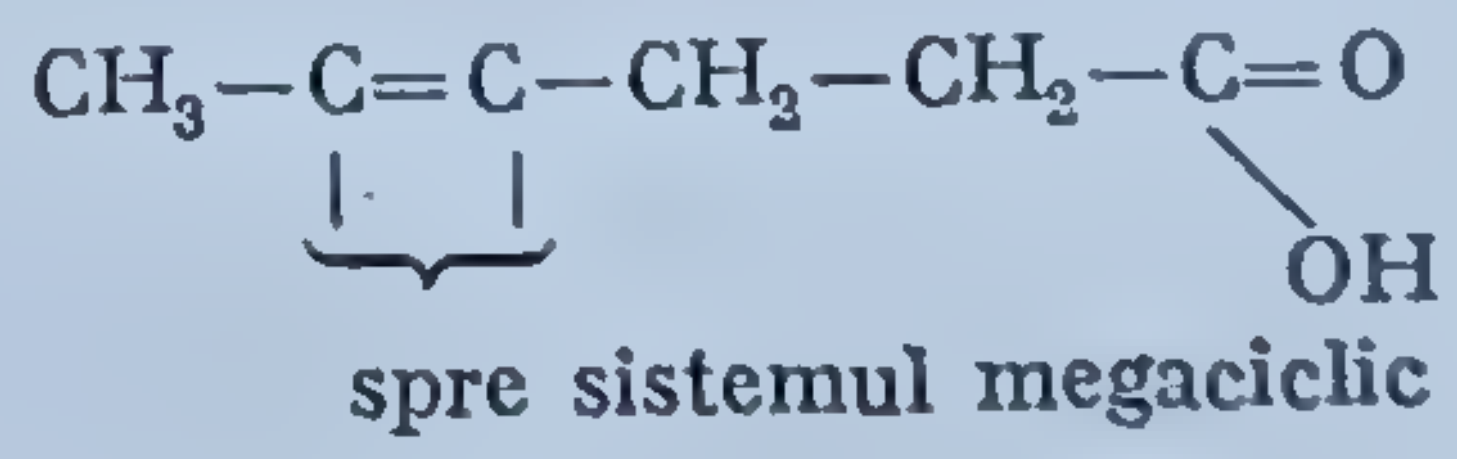


Coproporfirina I



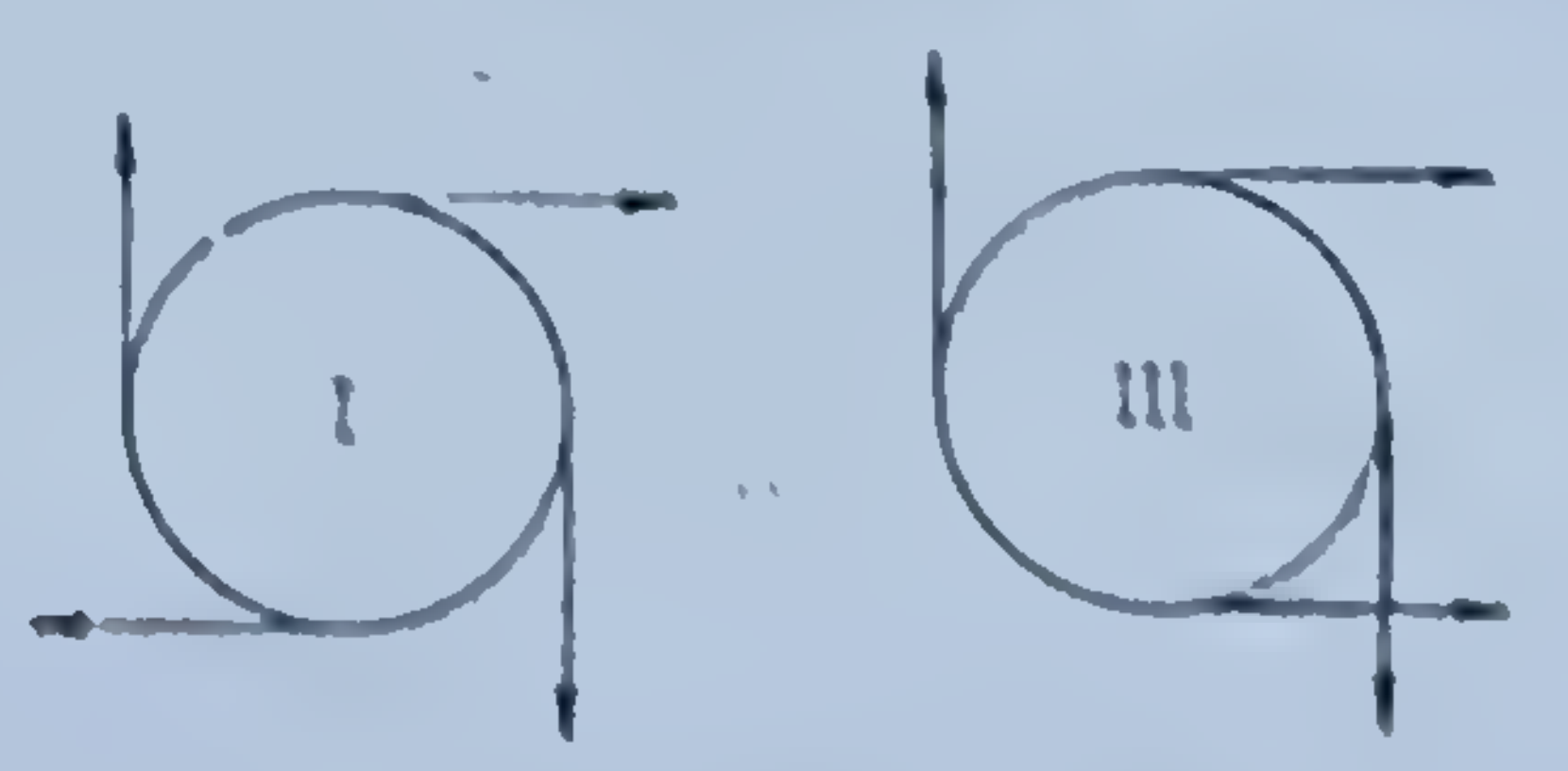
Coproporfirina III

d) În fiecare nucleu pirolic se produc efecte electronice care se însumează, cei doi substituenţi fiind în consens în raport cu legătura dublă pe care o substituie, polarizînd-o:

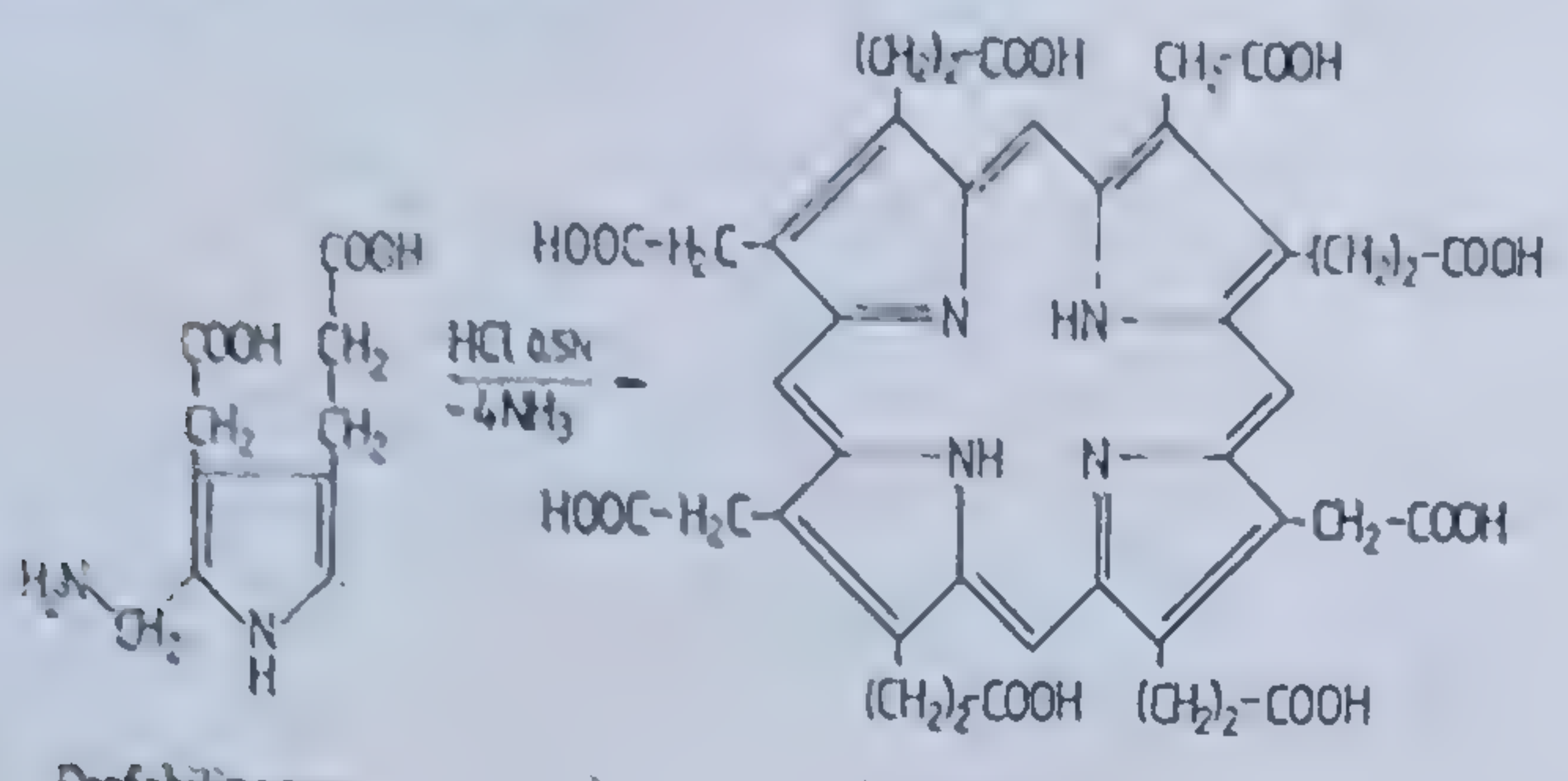


$$\mathrm{CH_3-\underbrace{C=C}_{\text{spre sistemul megaciclic}}-CH_2-CH_2-C(=O)-OH}$$

La uroporfirine, unde radicalul $CH_3$ este înlocuit prin $CH_2COOH$, se menţine, reprezentînd o regulă structurală a acestor compuşi şi prin ei a unei căi metabolice.
e) Cele două c., ca şi uroporfirinele corespunzătoare, dealtfel, demonstrează că este vorba de un principiu de structură mai general; reprezintă două sisteme de simetrie prin felul în care se plasează cele două tipuri de substituienţi, c. I fiind sistemul perfect simetric de rotaţie în timp ce c. III este sistemul imperfect. Sistemul c. I (şi tot astfel şi uroporfirina I) este asociat în cel mai înalt grad stărilor patologice. Dacă în mod convenţional se reprezintă cele două megacicluri sub forma unor cercuri şi din cele 4 legături exterioare cu substituenţii lor se reţine doar sensul polarizării lor (ca săgeţi în direcţia — spre +) se obţin următoarele imagini:

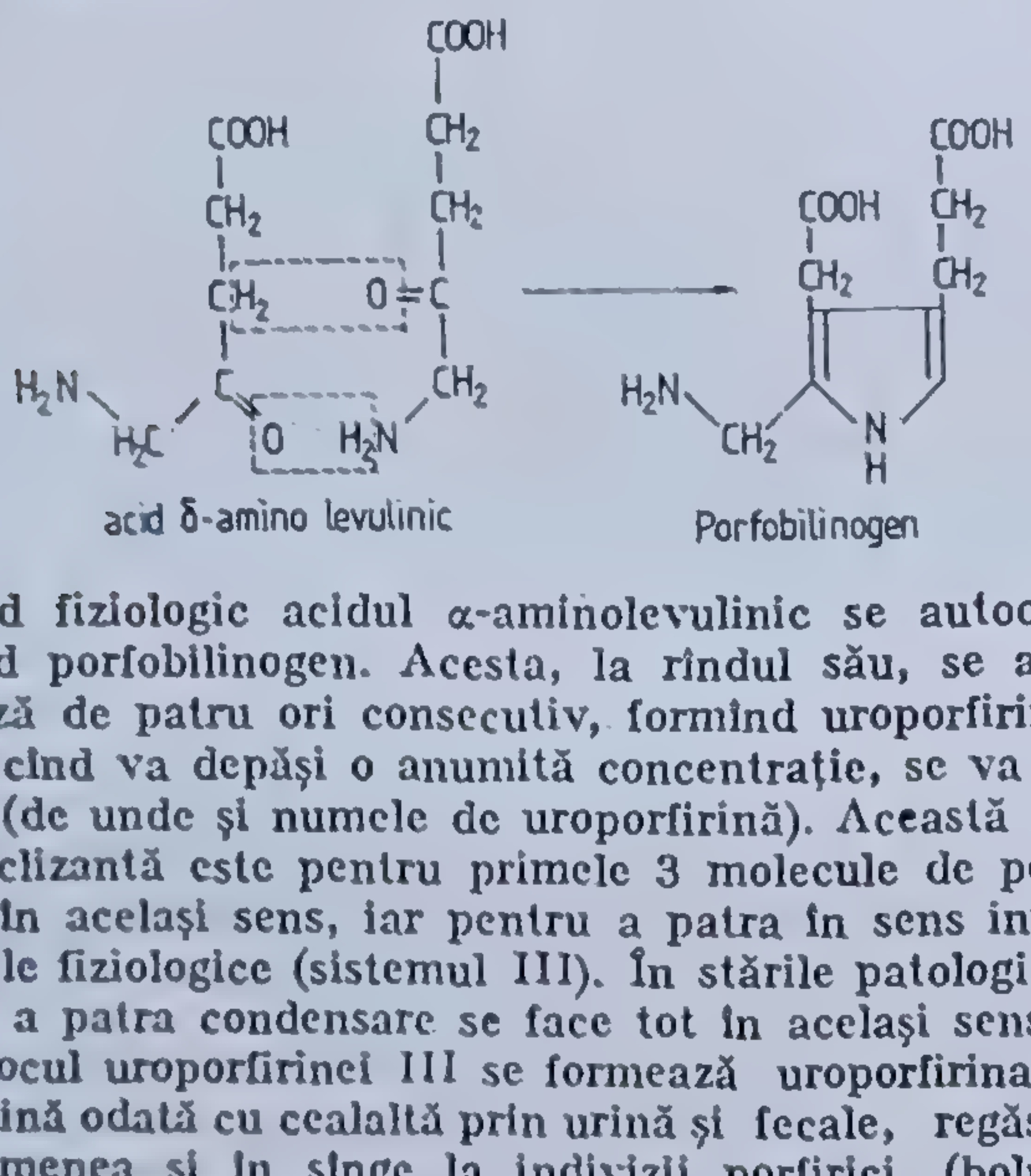


Pentru tipul I pledează formarea unui derivat total decarboxilat: etioporfirina şi compusul de bază, porfirina, prin autocondensarea reductivă a α-pirolaldehidei în prezenţa acidului formic. Pentru tipul III pledează condensarea ciclică tetramoleculară în soluţie 0,5 N de HCl a porfobilinogenului cu formarea uroporfirinei III :



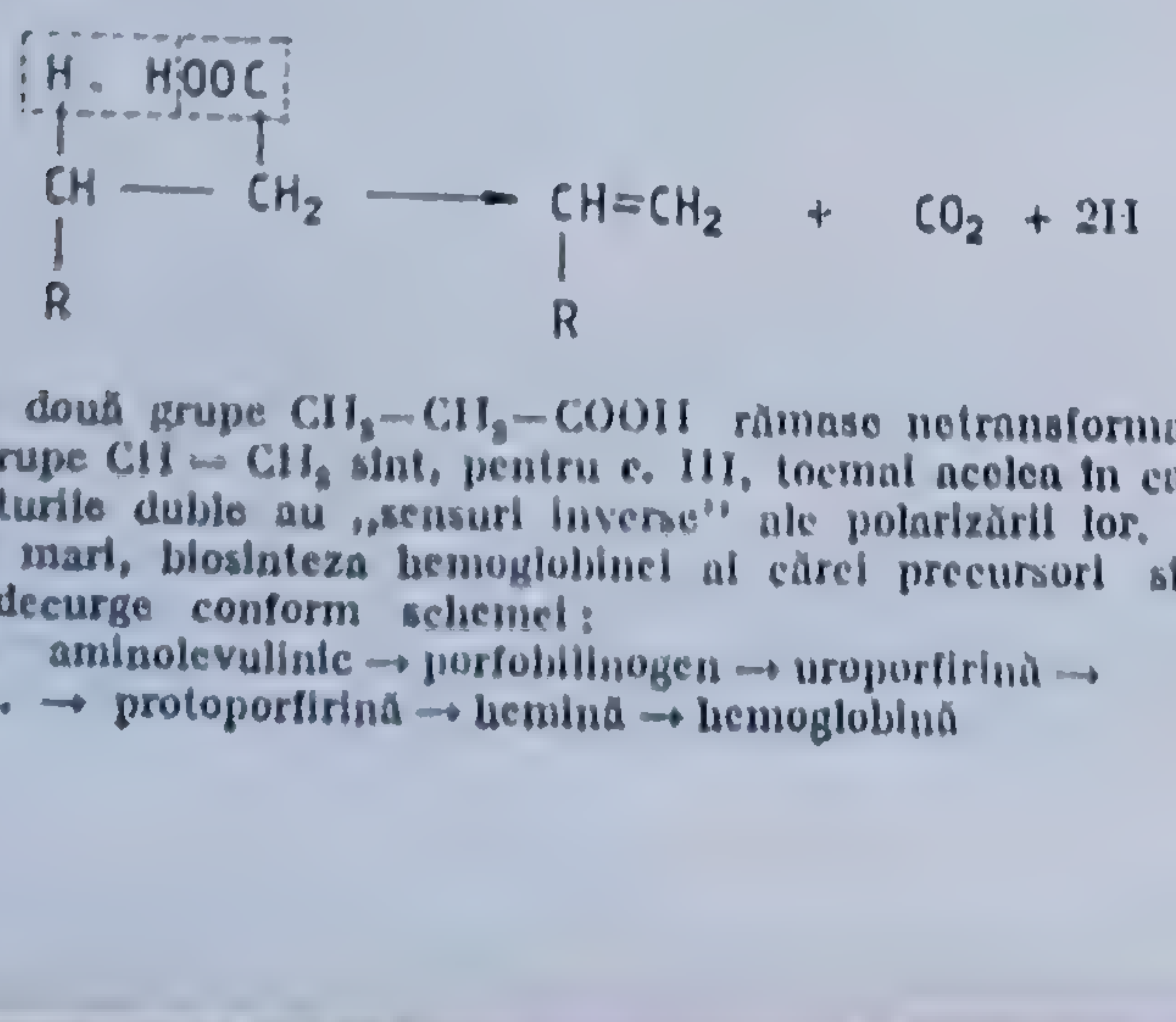
Porfobilinogen Uroporfirina III

S-au luat în discuţie exemplele reacţiilor abiotice de formare deoarece opţiunea vieţii pentru sistemul III este evidentă nu numai prin existenţa compuşilor, dar şi prin consideraţiile de biosinteză. Astfel, atît porfobilinogenul, cît şi acidul aminolevulinic, prin a cărui condensare dimerizantă de tip ,,crotonic'' se formează porfobilinogenul, uroporfirină, c. şi protoporfirină III în prezenţa aerului şi în prezenţa enzimei corespunzătoare.



acid δ-amino levulinic Porfobilinogen

În mod fiziologic acidul α-aminolevulinic se autooxidează formînd porfobilinogen. Acesta, la rîndul său, se autocondensează de patru ori consecutiv, formînd uroporfirină care, atunci cînd va depăşi o anumită concentraţie, se va elimina urinar (de unde şi numele de uroporfirină). Această condensare ciclizantă este pentru primele 3 molecule de porfobilinogen în acelaşi sens, iar pentru a patra în sens invers, în situaţiile fiziologice (sistemul III). În stările patologice (porfirice), a patra condensare se face tot în acelaşi sens, astfel că în locul uroporfirinei III se formează uroporfirina I care se elimină odată cu cealaltă prin urină şi fecale, regăsindu-se de asemenea şi în sînge la indivizii porfirici (bolnavi de porfirie). Acestei etape îi urmează decarboxilarea la nivelul radicalilor $CH_2-COOH$, cu formarea c. corespunzătoare. Acestea, alături de cantităţi reduse de uroporfirine, se elimină masiv prin fecale, de unde şi numele lor: coproporfirine. Ultima etapă, care conduce la protoporfirină, constă în decarboxilarea reductivă a două grupe $-CH_2-CH_2-COOH$ cu formare corespunzătoare a două grupe vinil:



$$\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle H}{CH}} - \overset{\displaystyle HOOC}{CH_2} \longrightarrow \underset{\displaystyle R}{CH}=CH_2 + CO_2 + 2H$$

Cele două grupe $CH_2-CH_2-COOH$ rămase netransformate în grupe $CH = CH_2$ sînt, pentru c. III, tocmai acelea în care legăturile duble au ,,sensuri inverse'' ale polarizării lor. În linii mari, biosinteza hemoglobinei ai cărei precursori sînt c. decurge conform schemei:

acid aminolevulinic → porfobilinogen → uroporfirină → → c. → protoporfirină → hemină → hemoglobină

Aceasta conţine 6 etape, şi anume:

1) dimerizarea acidului aminolevulinic prin condensarea sa asimetrică, urmată de formarea unităţii pirolice diacide, porfobilinogenul cu eliminarea concomitentă a 2 moli de apă;

2) tetramerizarea ciclizantă a porfobilinogenului, cu formarea uroporfirinei, eliminîndu-se concomitent 4 moli de $NH_3$ (tetradezaminare). Procesul este simetric pentru uroporfirina I (patologică) şi asimetric pentru uroporfirina III (fiziologică);

3) decarboxilarea celor 4 grupe $-CH_2-COOH$ ale uroporfirinei cu transformarea lor în grupe $-CH_3$, molecula devenind c.;

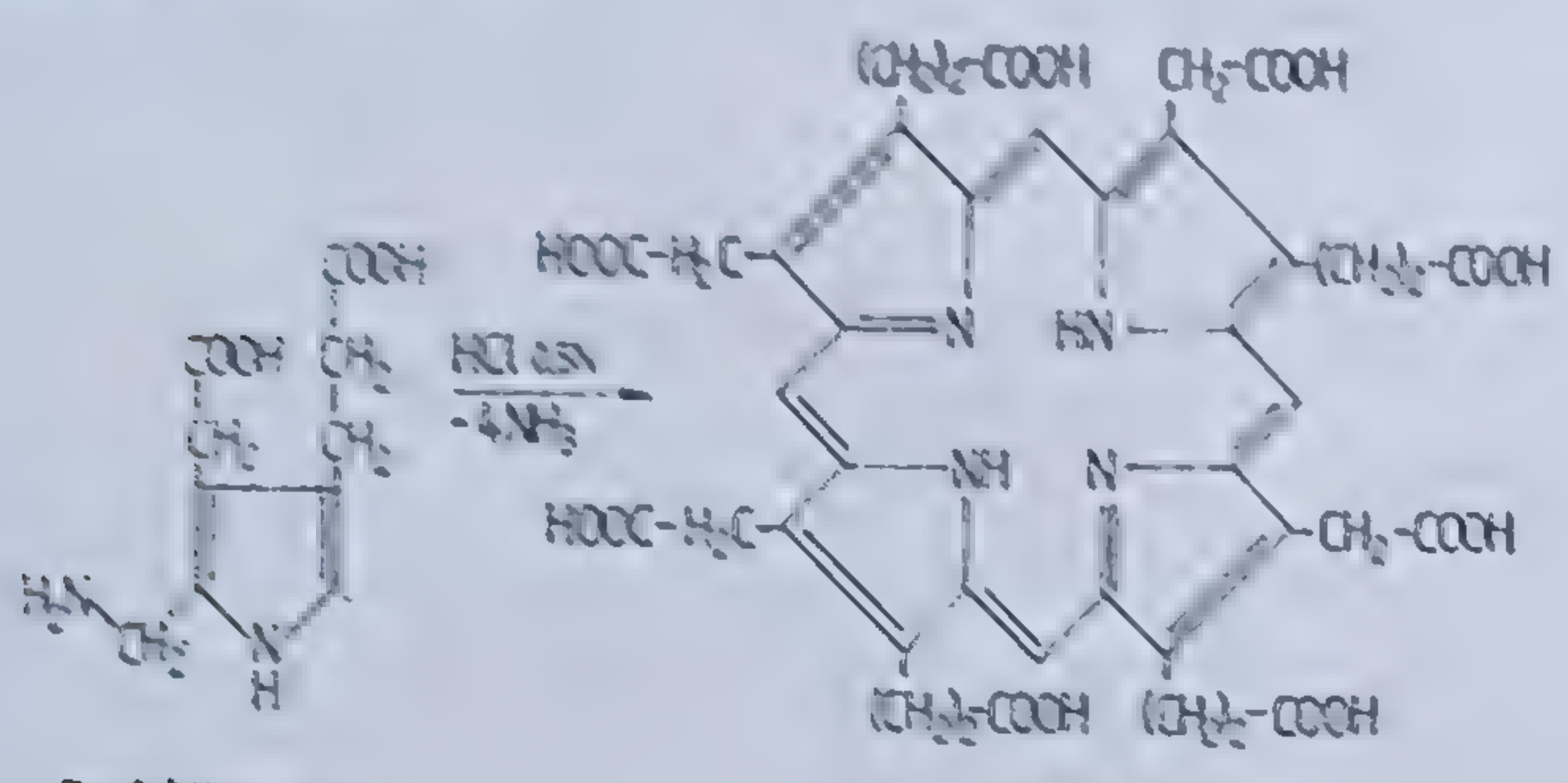
4) deformilarea, sau decarboxilarea reductivă a grupelor $-CH_2-CH_2-COOH$ din poziţiile 2 şi 4 (adică la inelele A şi B) cu formarea grupelor $CH = CH_2$, c. devenind astfel protohemine;

5) chelatizarea sistemului porfirinic prin introducerea $Fe^{3+}$ la centrul său cu formarea heminei;

6) legarea globinei la hemină cu formarea hemoglobinei, pigmentul sangvin fixator şi transportor de oxigen şi $CO_2$. În acest fel se defineşte poziţia c. ca precursori ai hemoglobinei. Enzimele întregii căi metabolice au fost găsite în hematiile de pasăre. Cele 2 grupe $-CH = CH_2$ suferă uneori oxidări cu transformare în $-CHO$, alteori condensări cu grupe $-SH$ din catena peptidică (citocromii), sau condensări cu pirofosfatul de farnezil (citohemina) în funcţie de necesităţile organismului.

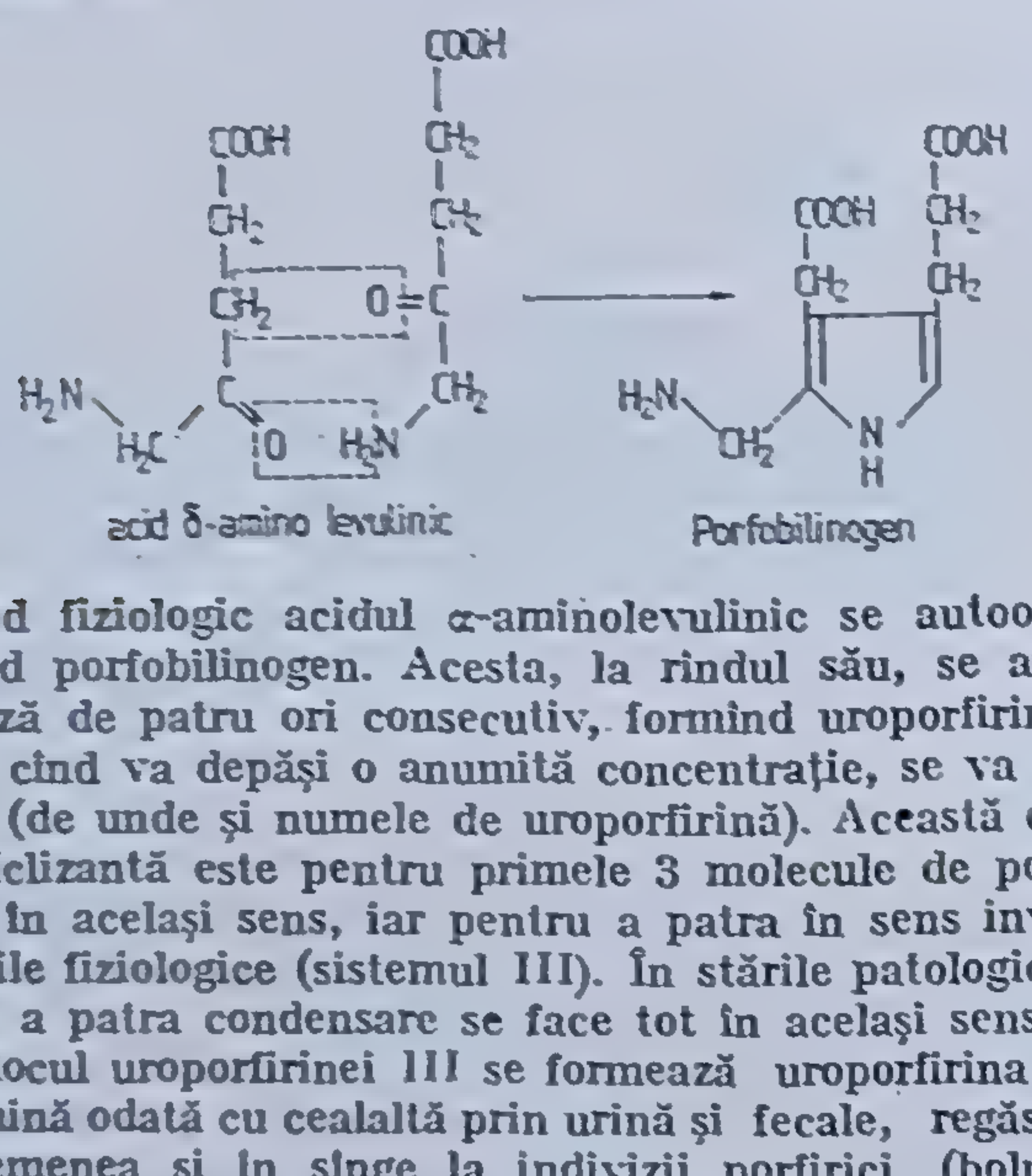
*Bibl.:* Szambury, J. B., Wyngarden, J. B., Frederickson. D. S., *The Metabolic Basis of Inherited Disease*, Mc Graw — Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, London, 1960; Michal, G., *Biochemical Pathways* (edit. Boehringer) Mannhein, 3-rd ed., 1972.

**CORD** (*fire* ~), fire textile multiplicate şi torsionate, de diferite compoziţii şi construcţii, utilizate ca inserţii în anvelope şi articole tehnice pe bază de cauciuc. Noţiunea de c. a devenit cunoscută din 1893, cînd J. F. Palmer a brevetat în Anglia utilizarea inserţiei de c. în anvelope, în vederea îmbunătăţirii rezistenţei, a capacităţii de încărcare şi a altor proprietăţi. Inserţia de c. reprezintă 10—11% din greutatea anvelopei. Primul c. utilizat, imediat după primul război mondial, a fost cel de bumbac natural mercerizat. În perioada 1930—1940 s-a introdus c. din viscoză, care a prezentat avantajul de a fi alcătuit din filamente continui pe lungimi mari, o mai bună uniformitate comparativ cu c. de bumbac. Pe plan mondial sînt cunoscute următoarele tipuri de c.: bumbac, viscoză, poliamidă, poliester, sticlă şi metal. În mai mică măsură s-au introdus în producţia de c. poliamidele aromatice (S.U.A., U.R.S.S.), de mare rezistenţă şi stabilitate termică, pentru scopuri speciale. Cea mai importantă perfecţionare a c. a fost asigurarea unei adezivităţi mai bune la cauciuc, ceea ce a obţinut W. H. Charch, cu latexuri pe bază de policondensate rezorcină-formaldehidă (1938). Fibrele sintetice au constituit un înlocuitor important al c. din fibre naturale; firma Du Pont a dezvoltat utilizarea c. din poliamidă-66 pentru anvelope de avioane. În perioada 1950—1970 s-a extins c. sintetic şi c. din fire tehnice viscoză. Ulterior, au apărut şi fire c. din poliesteri. După 1966, Armstrong Rubber Co. a introdus c. din carcasă de poliamidă şi centura din fire de sticlă. În perioada anilor 1967 predomină c. sintetic şi aproximativ în aceeaşi perioadă a început utilizarea c. metalic. În funcţie de tipul de anvelope şi de construcţia acestora se utilizează diferite tipuri de fire c. Pentru a fi utilizate ca inserţii în anvelope, firele c. trebuie să îndeplinească anumite condiţii, indiferent de compoziţia chimică a polimerului de constituţie şi de tipul de construcţie, şi anume: rezistenţă la tracţiune în stare uscată convenabilă tipului de anvelope şi alungire redusă pentru eliminarea deformaţiilor; termostabilitate suficientă în operaţiile de vulcanizare şi încălzire în timpul exploatării anvelopelor; adeziune perfectă la cauciuc pentru moleculară în soluție 0,5 N de HCl a porfobilinogenului cu formarea uroporfirinei III :



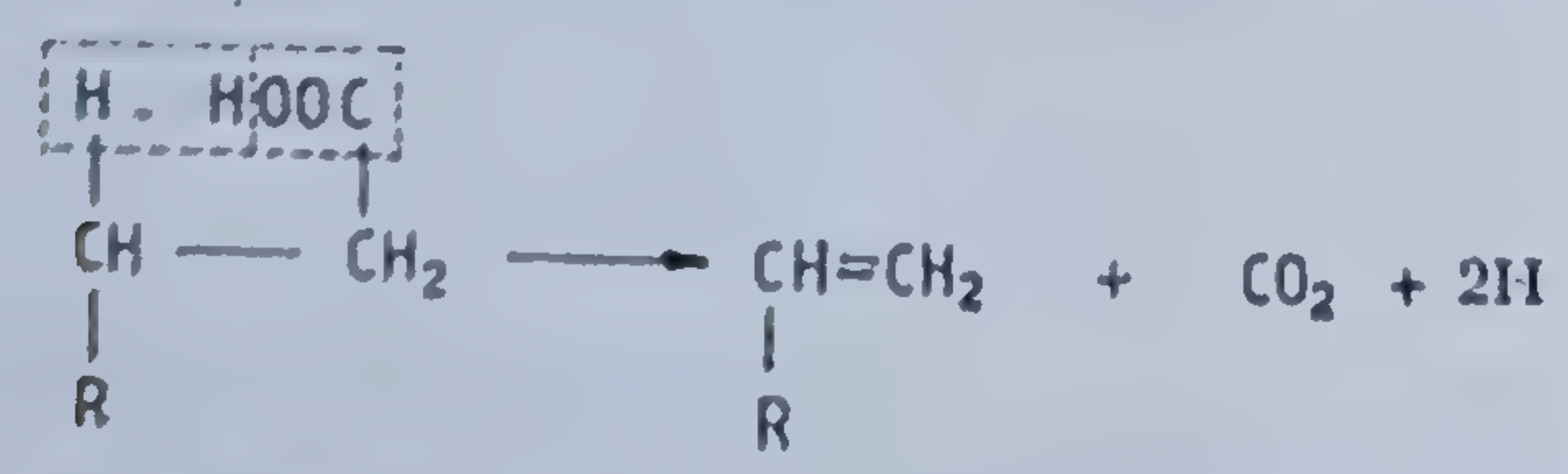
Porfobilinogen     Uroporfirina III

S-au luat în discuție exemplele reacțiilor abiotice de formare deoarece opțiunea vieții pentru sistemul III este evidentă nu numai prin existența compușilor, dar și prin considerațiile de biosinteză. Astfel, atît porfobilinogenul, cît și acidul aminolevulinic, prin a cărui condensare dimerizantă de tip „crotonic" se formează porfobilinogenul, uroporfirină, c. și protoporfirină III în prezența aerului și în prezența enzimei corespunzătoare.



acid δ-amino levulinic     Porfobilinogen

În mod fiziologic acidul α-aminolevulinic se autooxidează formînd porfobilinogen. Acesta, la rîndul său, se autocondensează de patru ori consecutiv, formînd uroporfirină care, atunci cînd va depăși o anumită concentrație, se va elimina urinar (de unde și numele de uroporfirină). Această condensare ciclizantă este pentru primele 3 molecule de porfobilinogen în același sens, iar pentru a patra în sens invers, în situațiile fiziologice (sistemul III). În stările patologice (porfirice), a patra condensare se face tot în același sens, astfel că în locul uroporfirinei III se formează uroporfirina I care se elimină odată cu cealaltă prin urină și fecale, regăsindu-se de asemenea și în sînge la indivizii porfirici (bolnavi de porfirie). Acestei etape îi urmează decarboxilarea la nivelul radicalilor $CH_2-COOH$, cu formarea c. corespunzătoare. Acestea, alături de cantități reduse de uroporfirine, se elimină masiv prin fecale, de unde și numele lor : coproporfirine. Ultima etapă, care conduce la protoporfirină, constă în decarboxilarea reductivă a două grupe $-CH_2-CH_2-COOH$ cu formare corespunzătoare a două grupe vinil :



$$\begin{array}{c} \boxed{H\;.\;HOOC} \\ \uparrow \qquad \uparrow \\ \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}} - CH_2 \end{array} \longrightarrow \underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}=CH_2 + CO_2 + 2H$$

Cele două grupe $CH_2-CH_2-COOH$ rămase netransformate în grupe $CH=CH_2$ sînt, pentru c. III, tocmai acelea în care legăturile duble au „sensuri inverse" ale polarizării lor. În linii mari, biosinteza hemoglobinei al cărei precursori sînt c. decurge conform schemei :
acid aminolevulinic → porfobilinogen → uroporfirină →
→ c. → protoporfirină → hemină → hemoglobină

Aceasta conține 6 etape, și anume :

1) dimerizarea acidului aminolevulinic prin condensarea sa asimetrică, urmată de formarea unității pirolice diacide, porfobilinogenul cu eliminarea concomitentă a 2 moli de apă ;

2) tetramerizarea ciclizantă a porfobilinogenului, cu formarea uroporfirinei, eliminîndu-se concomitent 4 moli de $NH_3$ (tetradezaminare). Procesul este simetric pentru uroporfirina I (patologică) și asimetric pentru uroporfirina III (fiziologică) ;

3) decarboxilarea celor 4 grupe $-CH_2-COOH$ ale uroporfirinei cu transformarea lor în grupe $-CH_3$, molecula devenind c. ;

4) deformilarea, sau decarboxilarea reductivă a grupelor $-CH_2-CH_2-COOH$ din pozițiile 2 și 4 (adică la inelele A și B) cu formarea grupelor $CH=CH_2$, c. devenind astfel protohemine ;

5) chelatizarea sistemului porfirinic prin introducerea $Fe^{3+}$ la centrul său cu formarea heminei ;

6) legarea globinei la hemină cu formarea hemoglobinei, pigmentul sangvin fixator și transportor de oxigen și $CO_2$. În acest fel se definește poziția c. ca precursori ai hemoglobinei. Enzimele întregii căi metabolice au fost găsite în hematiile de pasăre. Cele 2 grupe $-CH=CH_2$ suferă uneori oxidări cu transformare în $-CHO$, alteori condensări cu grupe $-SH$ din catena peptidică (citocromii), sau condensări cu pirofosfatul de farnezil (citohemina) în funcție de necesitățile organismului.

*Bibl.* : Szambury, J. B., Wyngarden, J. B., Frederickson. D. S., *The Metabolic Basis of Inherited Disease*, Mc Graw — Hill Book Company, Inc. New York, Toronto, London, 1960 ; Michal, G., *Biochemical Pathways* (edit. Boehringer) Mannhein, 3-rd ed., 1972.

**CORD** (*fire* ~), fire textile multiplicate și torsionate, de diferite compoziții și construcții, utilizate ca inserții în anvelope și articole tehnice pe bază de cauciuc. Noțiunea de c. a devenit cunoscută din 1893, cînd J. F. Palmer a brevetat în Anglia utilizarea inserției de c. în anvelope, în vederea îmbunătățirii rezistenței, a capacității de încărcare și a altor proprietăți. Inserția de c. reprezintă 10—11% din greutatea anvelopei. Primul c. utilizat, imediat după primul război mondial, a fost cel de bumbac natural mercerizat. În perioada 1930—1940 s-a introdus c. din viscoză, care a prezentat avantajul de a fi alcătuit din filamente continui pe lungimi mari, o mai bună uniformitate comparativ cu c. de bumbac. Pe plan mondial sînt cunoscute următoarele tipuri de c. : bumbac, viscoză, poliamidă, poliester, sticlă și metal. În mai mică măsură s-au introdus în producția de c. poliamidele aromatice (S.U.A., U.R.S.S.), de mare rezistență și stabilitate termică, pentru scopuri speciale. Cea mai importantă perfecționare a c. a fost asigurarea unei adezivități mai bune la cauciuc, ceea ce a obținut W. H. Charch, cu latexuri pe bază de policondensate rezorcină-formaldehidă (1938). Fibrele sintetice au constituit un înlocuitor important al c. din fibre naturale ; firma Du Pont a dezvoltat utilizarea c. din poliamidă-66 pentru anvelope de avioane. În perioada 1950—1970 s-a extins c. sintetic și c. din fire tehnice viscoză. Ulterior, au apărut și fire c. din poliesteri. După 1966, Armstrong Rubber Co. a introdus c. din carcasă de poliamidă și centura din fire de sticlă. În perioada anilor 1967 predomină c. sintetic și aproximativ în aceeași perioadă a început utilizarea c. metalic. În funcție de tipul de anvelope și de construcția acestora se utilizează diferite tipuri de fire c. Pentru a fi utilizate ca inserții în anvelope, firele c. trebuie să îndeplinească anumite condiții, indiferent de compoziția chimică a polimerului de constituție și de tipul de construcție, și anume : rezistență la tracțiune în stare uscată convenabilă tipului de anvelope și alungire redusă pentru eliminarea deformațiilor ; termostabilitate suficientă în operațiile de vulcanizare și încălzire în timpul exploatării anvelopelor ; adeziune perfectă la cauciuc pentru realizarea unei mase comune cu cauciucul, ceea ce asigură rezistenţa la uzură a anvelopelor; rezistenţă la obosire satisfăcătoare, proprietate care cumulează toate degradările, ca urmare a mişcărilor şi a condiţiilor de funcţionare la care este supus materialul cu inserţie de fire c.

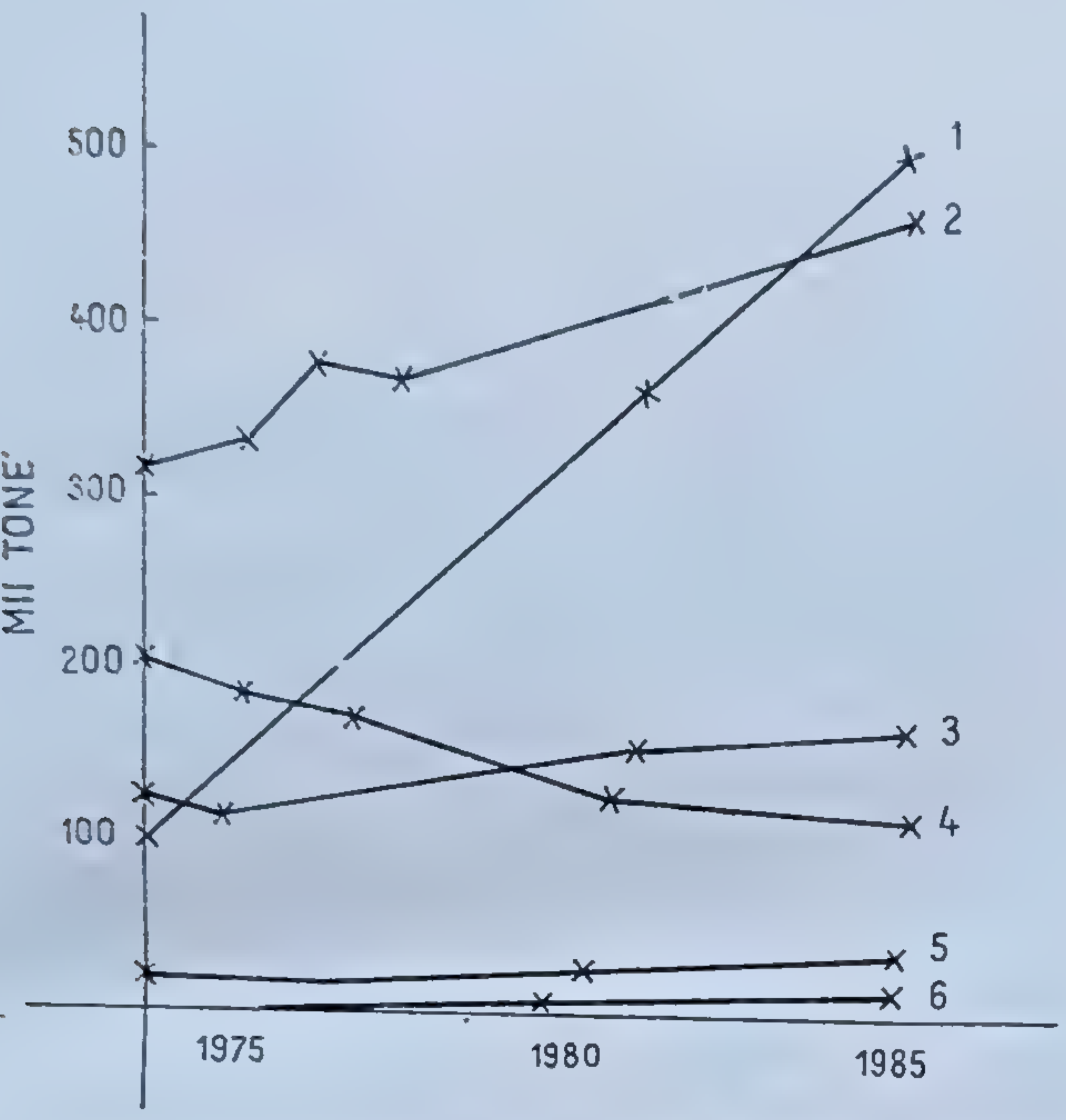


Fig. 1. Evoluţia consumului mondial de fire cord pe sortimente.

**C. viscoză** a fost mult utilizat în perioada 1955—1975, după care a urmat o etapă staţionară, ca urmare a creşterii spectaculoase a folosirii c.-poliamidic; c. viscoză a înlocuit cu proprietăţi superioare c. de bumbac. Tehnologia obţinerii lui a evoluat continuu, obţinîndu-se prin modificări esenţiale în procesele fizico-chimice de fabricaţie, crearea de structuri în celuloza regenerată, sub formă de c. cu proprietăţi superioare. Sînt cunoscute următoarele tipuri de c. viscoză: c. standard, c. ameliorat, c.-super 1, c.-super 2; c.-super 3 şi modal-c. Datorită faptului că realizarea creşterii calitative a condus la viteze reduse de filare şi productivităţi mici, cu costuri în general mai mari, s-au limitat dezvoltările tipurilor superioare şi s-a urmărit mai mult obţinerea unor proprietăţi din construcţia textilă a firului de c.

*Fabricarea c. viscoză.* Materia primă folosită este o celuloză chimică înnobilată special pentru această destinaţie, de puritate avansată şi care se caracterizează printr-un conţinut ridicat de α-celuloză, un grad mediu de polimerizare mai ridicat, conţinut redus de hemiceluloze, răşini şi cenuşă. Viscoza pentru c. se produce după principiile tehnologice generale (V. *Celofibră*), dar este de tipul viscozei modale, utilizată la celofibrele superioare, care se bazează pe acţiunea modificatorilor în procesul chimic şi cu parametri specifici pe tot fluxul de fabricaţie. Modificatorii au rolul de a acţiona la formarea structurii compacte a firului în momentul coagulării şi asigură condiţiile pentru aplicarea etirării în stare plastică a xantogenatului de celuloză, pentru crearea proprietăţilor fizico-mecanice necesare. Modificatorii acţionează prin distanţarea momentului coagulării de momentul descompunerii, încetinind acest proces în favoarea structurării şi orientării macromoleculelor de celuloză regenerată. Modificatorii sînt de două tipuri, poliglicoli şi amine etoxilate, şi îndeplinesc condiţii calitative speciale pentru acest proces tehnologic. Modificatorii care se adaugă în baia de coagulare pentru cazul filării firelor c. au rolul de a produce rapid limpezirea băii acide de particulele coloidale rezultate de la descompunerea xantogenatului şi reduc tensiunea superficială a băii, asigurînd filabilitatea. Valoarea tensiunii superficiale în baia de coagulare este o măsură a eficacităţii modificatorului, în paralel cu viteza de sedimentare a impurităţilor. Principiul constructiv al maşinii de filat permite aplicarea etirării, ceea ce, alături de parametrii fizico-chimici specifici, conduce la secţiunea cu contur neted a filamentului, spre deosebire de viscoza standard care prezintă în secţiunea filamentului contur neregulat ondulat.

**C. poliamidic** $-[NH-(CH_2)_5-CO]_n-$. Producţia c. polii amidic s-a dezvoltat mult pe plan mondial, datorită proprietăţilor fizico-mecanice ridicate, adeziunii la cauciuc, valori de obosire satisfăcătoare, considerente care au stat la baza dezvoltării acestei producţii şi în R. S. România (denumirea comercială c. -relon). Pe plan mondial există industrializate mai multe tipuri de c. poliamidic. În funcţie de tipul de polimer, principalele tipuri sînt: poliamidă-6 (nailon 6), poliamidă-66 (nailon 66) şi un tip de înaltă performanţă constituit din poliamide aromatice (Kevler S.U.A., Fenilon U.R.S.S.). Caracteristicile calitative ale c. poliamidic se bazează pe mai multe elemente tehnologice specifice, deosebite de condiţiile tehnologice pentru firele textile. Caprolactama pentru c. şi fire tehnice diferite este de o puritate specială, pentru a se putea obţine un polimer omogen cu masă moleculară înaltă, mult peste nivelul polimerului normal. Polimerul (policaprolactama) se obţine într-o instalaţie de polimerizare continuă, în coloane denumite VK, cu prepolimerizare sub presiune, polimerizare, demonomerizare sub vid şi granularea polimerului în mod obişnuit. Polimerizarea este condusă pentru obţinerea unei mase moleculare ridicate, măsurată prin viscozitate relativă 3,3—3,4 pe polimer uscat, ceea ce corespunde la o masă moleculară de cca 30 000. Pentru obţinerea c. se aplică cîteva operaţii specifice: termostabilizarea polimerului, filarea polimerului cu protejarea structurii, supraetirarea la cald a firelor filate, torsionarea firului simplu, paralelizarea a două fire simple, răsucirea firului dublu (obţinerea cablului) şi ţeserea. Condiţia de termostabilizare pentru firul c. poliamidic este legată de condiţiile de vulcanizare la care urmează să fie supus cauciucul şi se exprimă prin valoarea rezistenţei păstrate (în procente) după expunerea probelor la 177°C în aer cald timp de 16 h (testul Du Pont); aceasta trebuie să aibă o valoare de minimum 82—85%, după acest timp de expunere, ceea ce presupune o receptură bine studiată şi uniform aplicată. Sînt utilizaţi termostabilizatori organici cu acţiune antioxidantă, săruri de metale care blochează grupele terminale ale polimerului, creînd rezistenţă la degradarea termică. De obicei, o astfel de receptură este mai eficientă dacă este formată din mai mulţi componenţi cu efect sinergetic. Se utilizează o substanţă organică antioxidantă (mercaptobenzimidizol), o sare anorganică de cupru şi un plastifiant organic care să favorizeze comportarea în timpul termoetirării intense, ce se aplică după filare. Amestecul termostabilizant se depune pe granule preliminar alimentării extruderilor de filare. Filarea se realizează cu ajutorul extruderelor orizontale, automatizate după tehnica generală modernă de filare din topitură. Filierele sînt montate în grinzile de filare şi sînt de fapt plăci din oţel inoxidabil special, cu orificii şi canale prin care se distribuie polimerul în stare topită debitat de pompele de filare. Debitul şi numărul de orificii al filierei este condiţionat de grosimea şi structura firului de c. simplu. Se filează următoarele tipuri principale: 840 den/140 filamente, 630 × 2 den/210 filamente, 840 × 2/140 filamente × 2. Viteza de filare este în medie 500 m/min şi firele rezultate sînt tratate pe maşina de înfăşurare pe bobine cu soluţie de preparaţie antistatică-lubrefiantă, prealabil depunerii pe bobine de 10—12 kg. În continuare, firul de c. (un micro-cablu alcătuit din filamente de cca 7 den) este supus etirării la cald pe maşini speciale, operaţie prin care se aplică o întindere la un raport de 1 : 5, trecînd printr-o fază de încălzire. Prin această operație se realizează o orientare avansată a macromoleculelor, care conduce la creșterea rezistenței la tracțiune și reducerea alungirii la rupere. Se lucrează la turația de 5 000—8 000 rot/min și viteza de tragere liniară de 130—150 m/min.

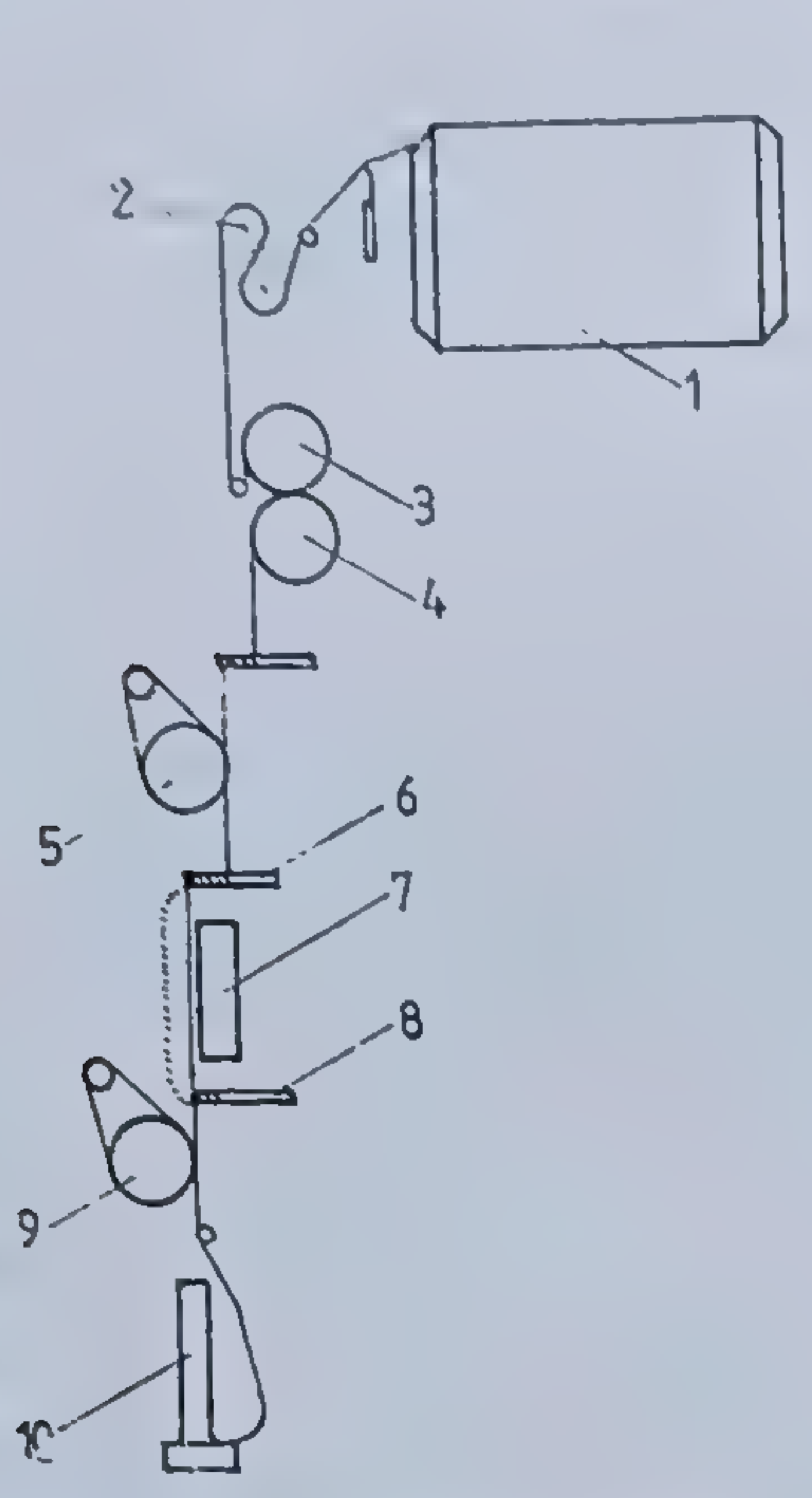


Fig. 2. Principiu de funcționare a unui post de termoetirare și drumul firului de cord:
*1* — bobină; *2,3,4* — zonă de tratare; *5,9* — role de etirare; *6,7,8* — zona de termoetirare; *10* — dispozitiv de depunere a firului etirat.

În aceste condiții se obțin valori de rezistență la tracțiune 9,0—9,5 g/den, ceea ce reprezintă o valoare dublă față de rezistența firelor textile. Tehnologia pentru obținerea c. poliamidic în R. S. România este de nivel ridicat și competitiv.

Prelucrarea firului de c. simplu pentru a se obține caracteristicile necesare fiecărui tip prevede mai multe operații care se execută pe utilaje speciale de mare productivitate. Valoarea torsiunii în operațiile de răsucire se exprimă în tors/m. Răsucirea firului individual se realizează în sensul „z'' și a firului dublu în sensul „s'' — pentru echilibrare. Cînd ambele răsuciri au valoare egală, c. se numește c. *simetric*. Cele mai uzuale sortimente de c. poliamidic utilizate în R. S. România sînt:

840 × 2/470 × 470 t/m

1260 × 2/390 × 390 t/m

1680 × 2/280 × 280 t/m

Valoarea de obosire a c. se măsoară prin expunerea unui număr de fire simultan într-un aparat care execută îndoiri repetate pînă la rupere; se exprimă în număr de cicluri. Există mai multe procedee aplicate prin standardele internaționale pentru evaluarea valorii de obosire. Valoarea de torsiune se stabilește în strînsă legătură cu valoarea de obosire, întrucît prin creșterea torsiunii, crește valoarea de obosire, iar rezistența la tracțiune scade ușor, pînă la punctul critic la care începe să scadă valoarea de obosire și de rezistență esențial, moment ce limitează creșterea torsiunii alese. Cu cît firul este mai gros, cu atît se aplică o torsiune mai mică și este mai economic în prelucrarea anvelopelor. Tipul de c. este ales în funcție de tipul și construcția anvelopei. În final, rețeaua de c. este de fapt o urzeală deasă de fire (cca 1 500) și o bătătură rară de fir de bumbac subțire care are rolul de a menține paralelismul firelor de c. Operația se execută în războaie de țesut speciale în cadrul producătorilor de fire sintetice, rețelele fiind depuse pe suluri cu o lățime de 1,5 m în cantitate de 400—500 kg, care se livrează la producătorii de anvelope.

**C. metalic**, în mod similar cu c. textil, este alcătuit din fire metalice, de diametre și compoziții speciale, depuse pe role care păstrează paralelismul firelor; caracteristicile c. sînt prezentate în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Proprietățile tipurilor de cord metalic fabricat în R. S. România**

| Caracteristici tehnice | U/M | Tipuri de cord metalic | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 1×5×0,25 | 7×4×0,20 | 7×4×0,22 | 7×4×0,22 + + 0,15 W | 7×4×0,175+ + 0,15 W |
| Diametrul cordului | mm | 0,6 ±0,04 | 1,44±0,08 | 1,58±0,08 | 1,83±0,09 | 1,45±0,07 |
| Densitatea liniară | g/m | 1,95 ±0,01 | 7,15±0,36 | 8,60±0,43 | 8,90±0,45 | 5,60±0,28 |
| Pasul de teronare, sens | mm | 9,5±1,0 S | 9,5± 1,0 S | 9,5±1,0 S | 9,5±1,0 S | 9,5±1,0 S |
| Pasul de cablare, sens | mm | — | 14,0±1,5 Z | 14,5±1,5 Z | 18,5 ±1,9 S | 19,5±2,0 Z |
| Pasul de spiralare, sens | mm | — | — | — | 3,5±0,4 S | 3,5±0,4 S |
| Sarcina de rupere, min | N | 590 | 2050 | 2560 | 2610 | 1550 |
| Adeziunea minimă la amestec de cauciuc V 74 încorporare 12,7 mm | N | 310 | — | — | — | — |
| Încorporare 50,0 mm* | | — | 720 | 720 | 720 | 720 |
| Torsiunea reziduală | nr. | ±3 | ±5 | ±5 | ±5 | ±5 |
| Lungimea cord pe bobină | m | 10 000±50 | 2 500±19 | 2 100±16 | 1 800±27 | 2 700±20 |
| Greutatea pe bobină, informativ | kg | 19,5 | 17,9 | 18,0 | 16,0 | 15,0 |
| Cantitatea de alamă pe sîrmele din care este compus cordul | g/kg | | | 4—8 | | |
| Conținutul de cupru din alamă | % | | | 65—75 | | |

*Notă*: Cordul se fabrică din oțel carbon conform C.S. nr. 11-2410/1981 al C.S.II.

*Tabelul 2*

| Tipul anvelopei | Tipul de cord folosit | |
|---|---|---|
| | carcasă * | brecker * |
| tractor—radiale | viscoză 1650/2 | viscoză 2200/2 |
| tractor—convenționale | poliamidă 1260/2<br>sau 1080/2 | poliamidă 1260/2<br>sau 1680/2 |
| camion—radiale tip 1 | poliamidă 840/2 | metalic |
| camion—radiale tip 2 | metalic | metalic |
| camion—convenționale | poliamidă 1260/2<br>sau 1680/2 | poliamidă 1260/2<br>sau 1680/2 |
| gigant | poliamidă 1890/2 | poliamidă 1890/2 |
| turism—radial | viscoză 1650/2 | metalic |
| turism—convențional | poliamidă 840/2 | poliamidă 840/2 |

* principalele zone din construcția anvelopei.

În tabelul 2 sint exemplificate citeva cazuri de utilizare a diferitelor tipuri de c. în funcție de specificul anvelopei și sistemul constructiv al acesteia.

**CORINDON** v. **ALUMINĂ**

**CORONAND,** compus organic din clasa liganzilor macrociclici neutri, avind posibilitatea să complexeze cationi în interiorul cavității lor endopolarofile. Complecșii astfel formați, denumiți *coronanzi*, sint în general solubili în solvenți organici datorită caracterului exolipofilic al ligandului macrociclic. Primul c. sintetizat în 1967 (C. J. Pedersen) a fost dibenzo-2, 3, 11, 12-hexaoxa-1, 4, 7, 10, 13, 16-ciclooctadiena (fig. 1), făcind parte din clasa polieterilor macrociclici denumiți și eteri coroană (*crown ethers*). După o nomenclatură simplificată, structura eterilor coroană este indicată prin : denumirea ciclurilor condensate legate de macrociclu, numărul total de atomi în macrociclu scris în paranteze drepte ; cuvintul „coroană'' urmat de numărul de atomi de oxigen din macrociclu. Alte exemple de eteri coroană sint date în fig. 2

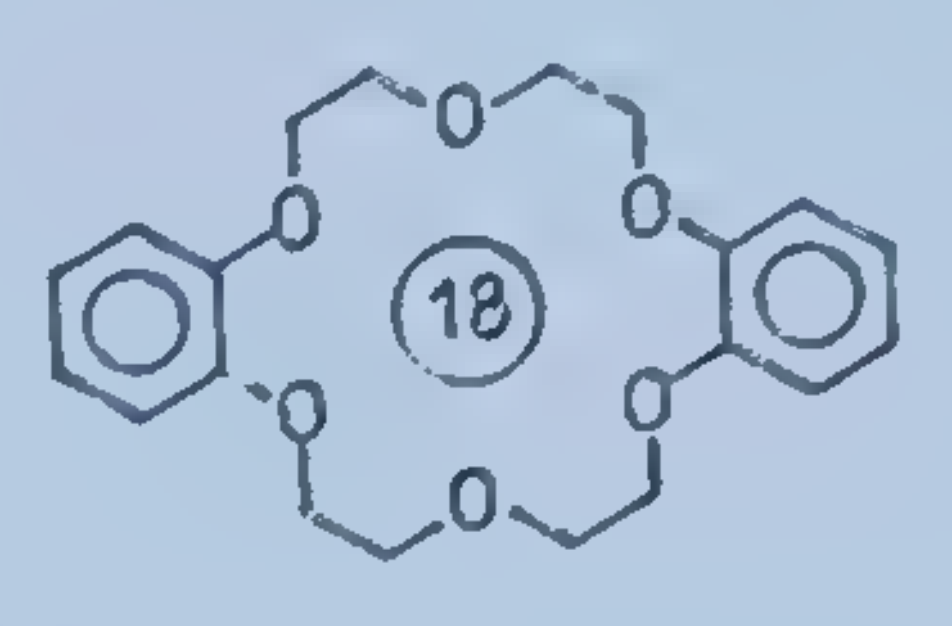


Fig. 1. Dibenzo [18] — coroană — 6.

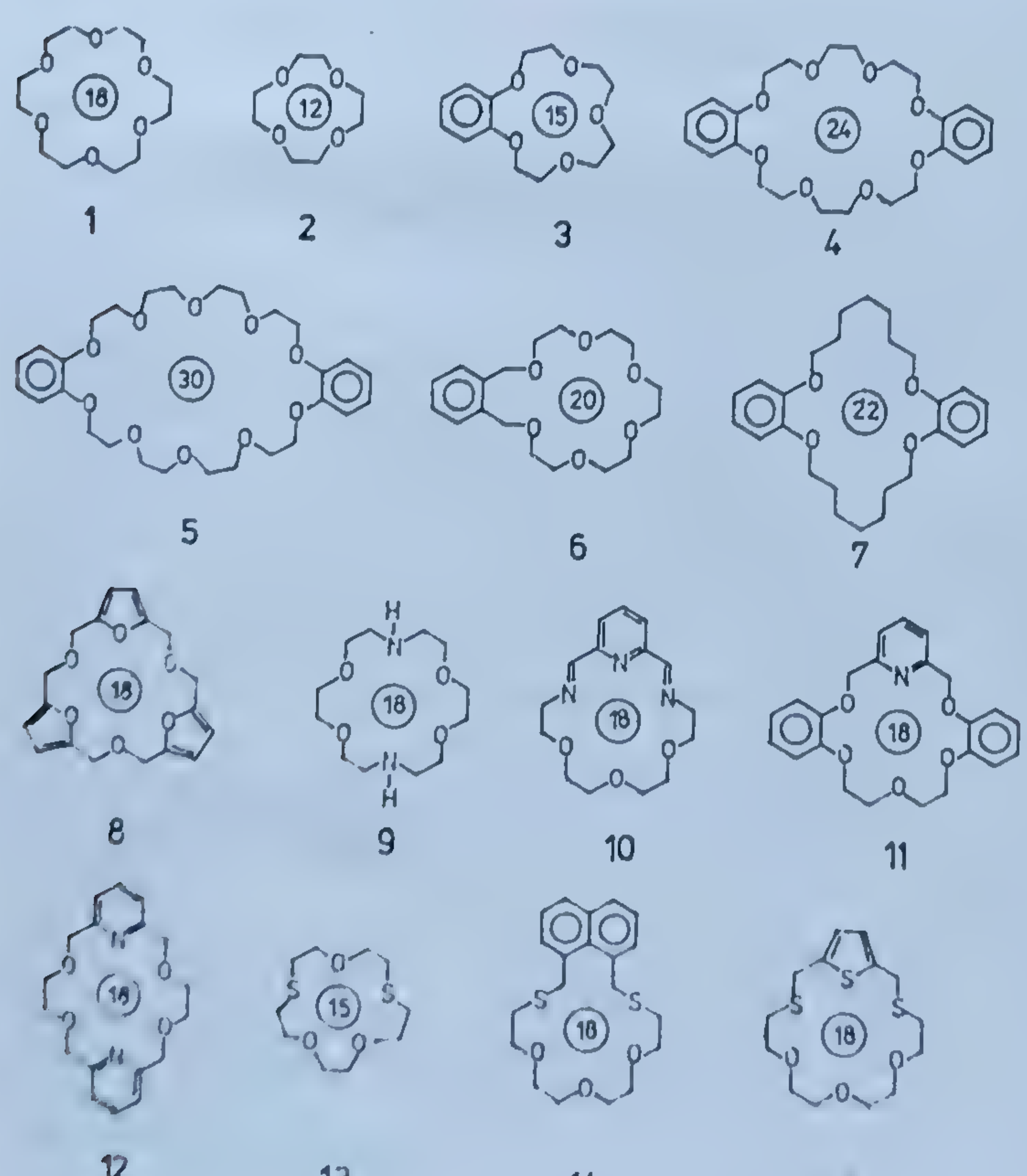


Fig. 2. Coronanzi de tip eter coroană.

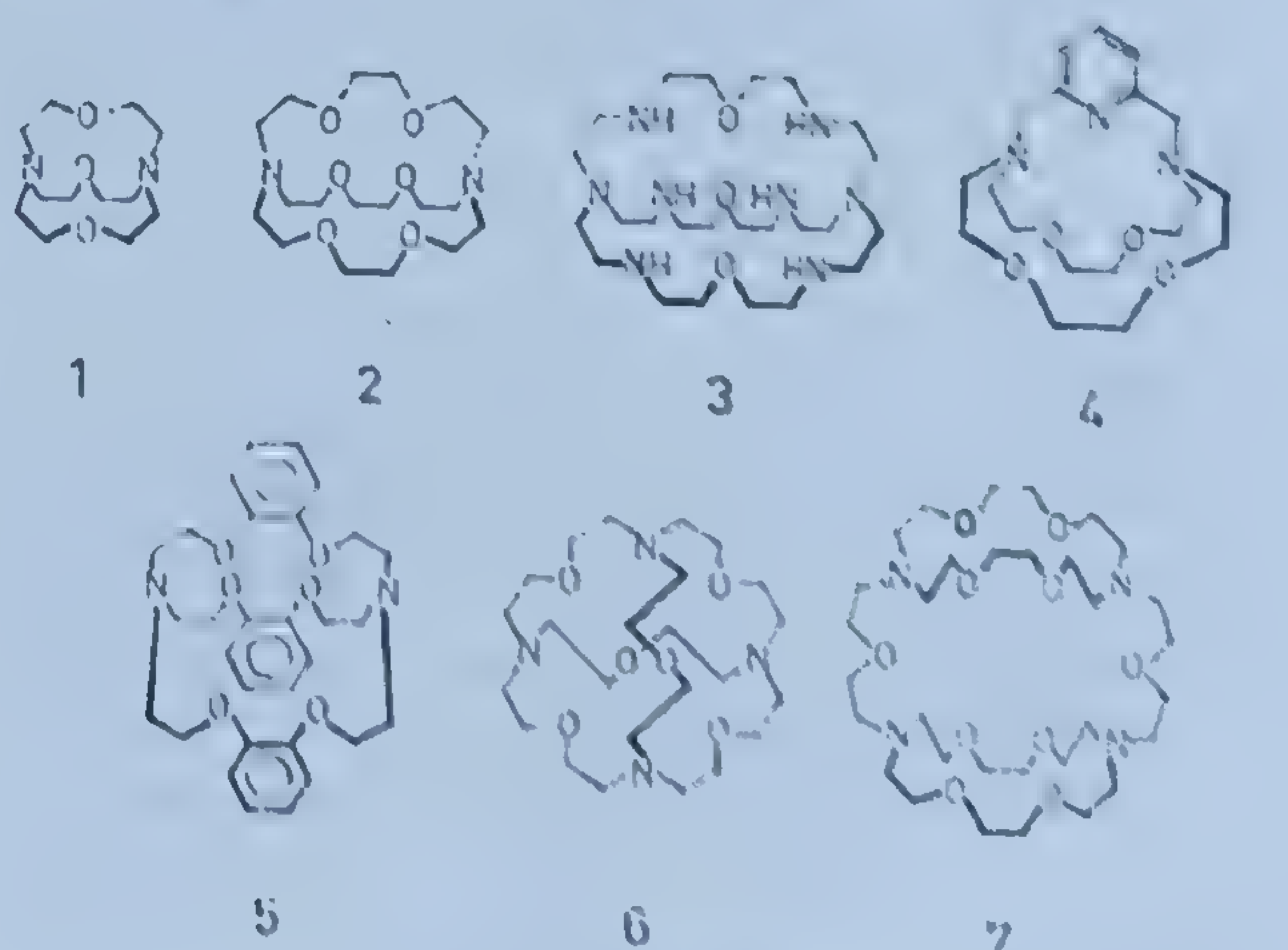


Fig. 3. Criptanzi.

(1—7). **C.** din clasa eterilor coroană complexează preferenţial cationii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase. Interesul deosebit pentru **c.** astfel formaţi, derivă din faptul că stabilitatea complexului este determinată înainte de toate de potrivirea dimensională dintre diametrul cationului complexat şi diametrul cavităţii endopolarofile a macrociclului. A fost astfel introdus un nou criteriu de selectivitate în chimia coordinativă, şi anume ,,criteriul potrivirii dimensionale''. Acest nou criteriu a condus la ,,sinteza pe talie'' de noi liganzi macrociclici, care asigură o stabilitate optimă pentru un cation dat.

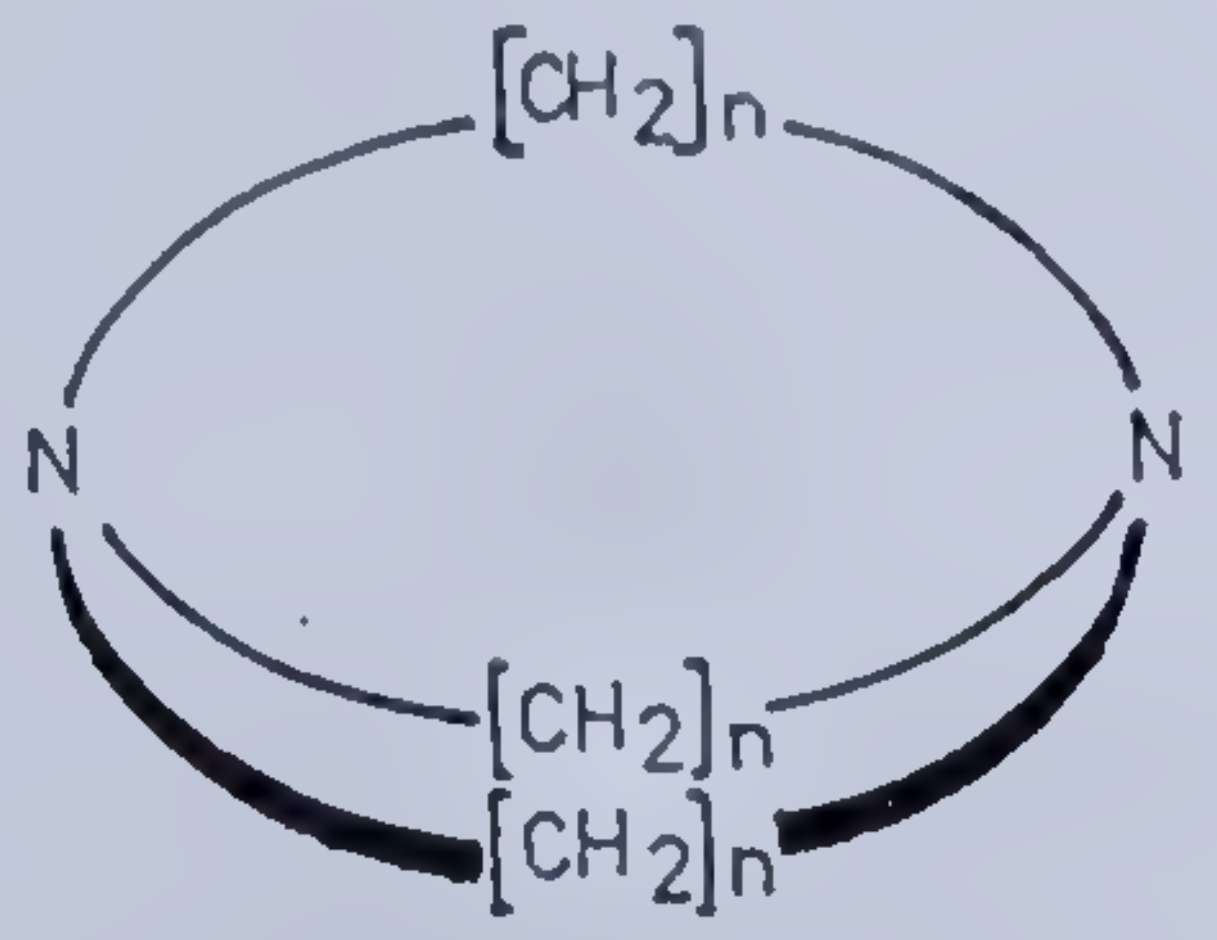


Fig. 4. Exemplu de catapinand.

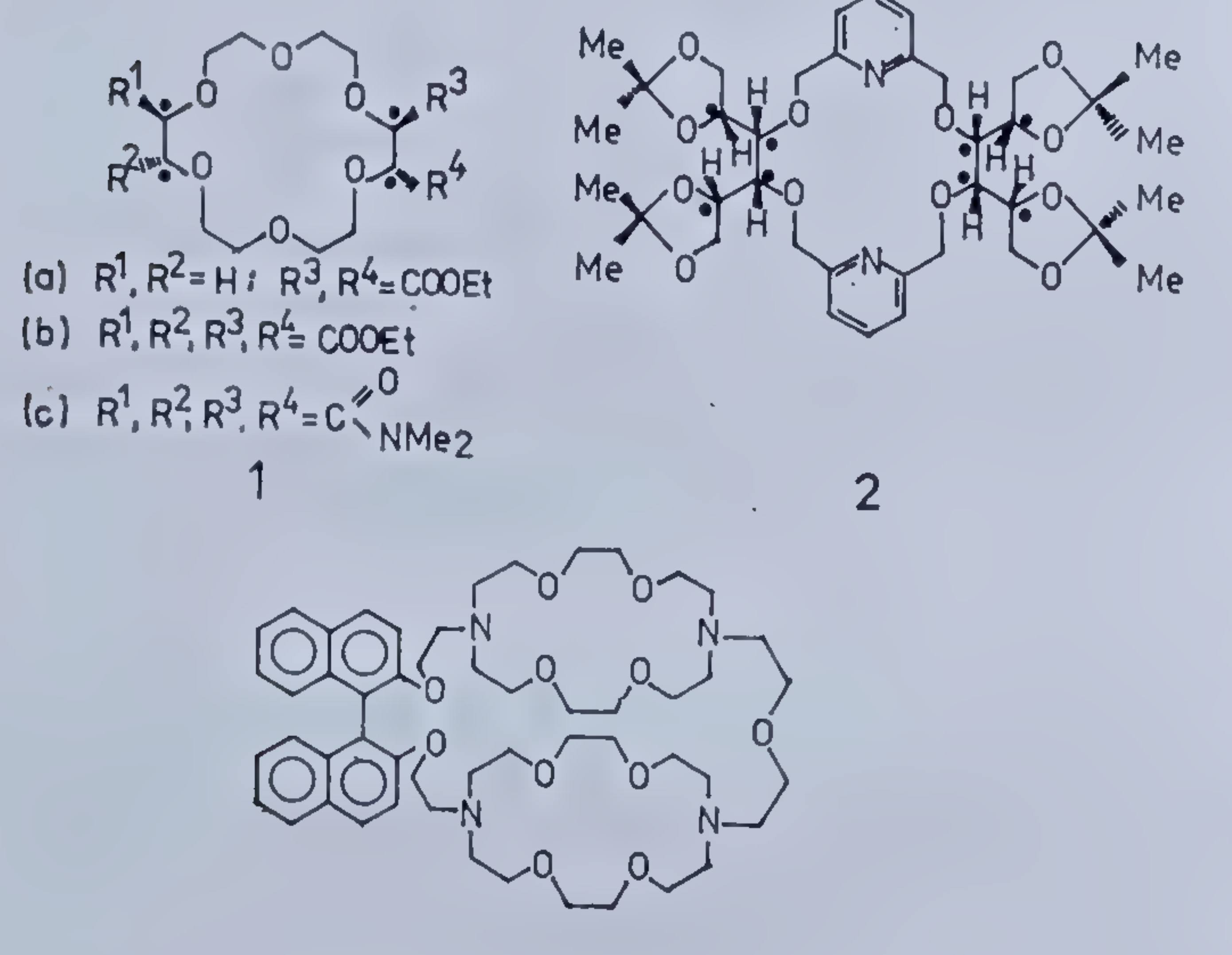

(a) R1, R2= H ; R3, R4= COOEt
(b) R1, R2, R3, R4= COOEt
(c) R1, R2, R3, R4= C(=O)NMe2
1
2
3

Fig. 5. Eteri coroană chirali.

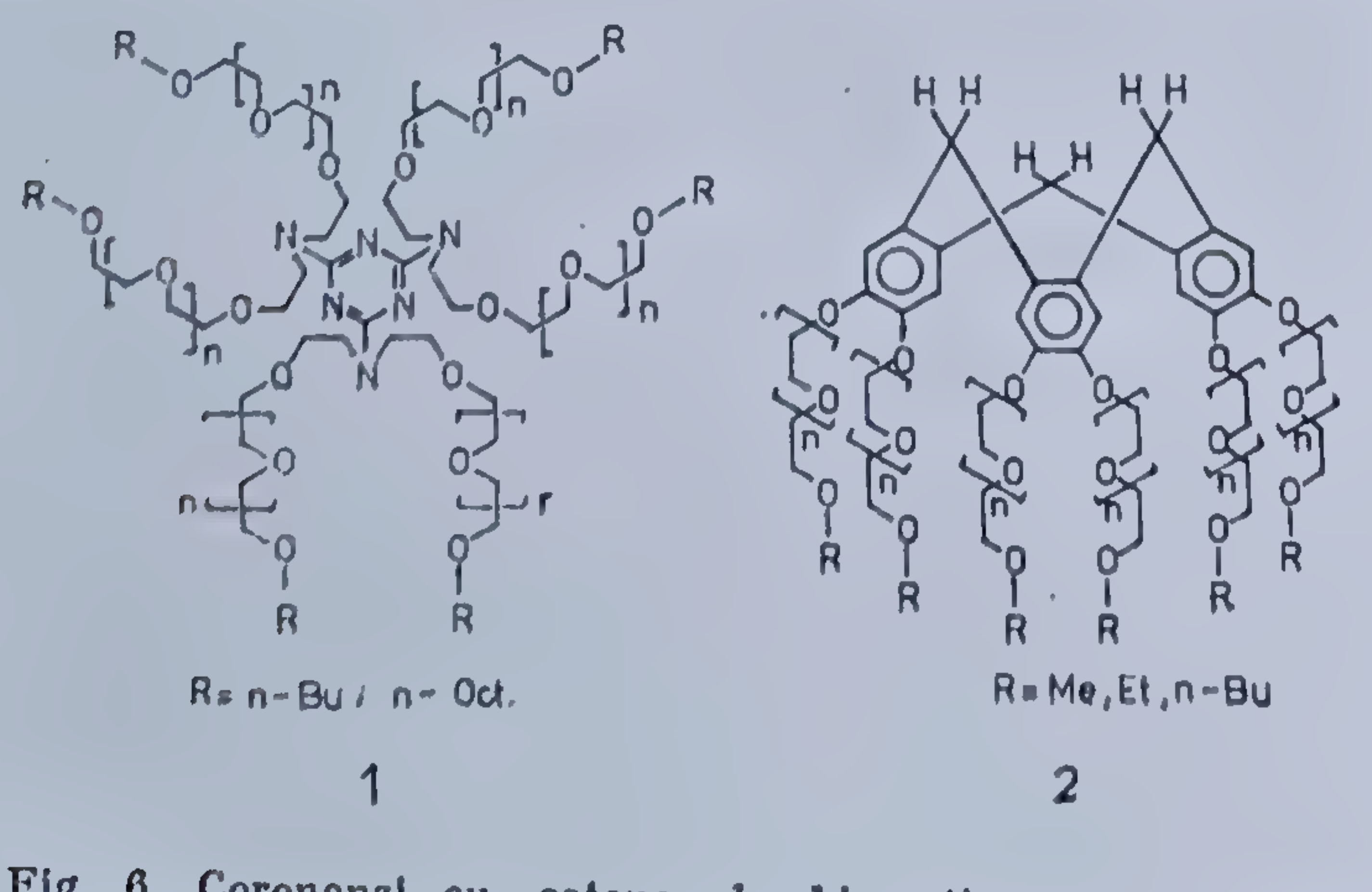


Fig. 6. Coronanzi cu catene deschise tip ,,caracatiţă''.

O serie de alţi parametri structurali pot influenţa, de asemenea, stabilitatea complecşilor şi deci selectivitatea **c.** în reacţiile de complexare a cationilor. Se pot include printre aceşti parametri: numărul de atomi de oxigen din eterul macrociclic; lungimea punţilor $(CH_2)_n$; substituţia cu alţi heteroatomi (N, S): introducerea de sisteme aromatice (benzen, difenil, naftalen) sau heterociclice (piridină, furan, tiofen). În fig. 2 se dau cîteva exemple de **c.** astfel obţinuţi (9—15). O dezvoltare importantă a topologiei **c.** este legată de abilitatea diaminelor biciclice, cu cicluri mari, de a complexa şi cationii metalelor tranziţionale (v. fig. 3). **C.** din această clasă sînt denumiţi *criptanzi*, iar complecşii lor *criptaţi*. În cavitatea bidimensională, endopolarofilă-exolipofilă a criptanzilor pot fi fixaţi puternic numeroşi cationi. După o nomenclatură simplificată criptanzii sînt denumiţi prin numărul de atomi donori (0) din fiecare punte. Astfel, criptandul (2) din fig. 3, este denumit *criptand* [2.2.2.] sau numai [2.2.2.]. Dacă în punţi sînt intercalate cicluri benzenice (B), ciclohexanice (C) sau decil (D), cifra care reprezintă numărul de atomi donori dintr-o punte primeşte ca indice litera care simbolizează ciclul intercalat. Astfel, criptandul (5) din fig. 3 este denumit [2B. 2B. 2B]. Criptaţii formaţi de un criptand sînt denumiţi prin simbolul cationului complexat, urmat de litera *C* şi de denumirea criptandului, de exemplu [$K^+$ *C* 2.2.2]. Diaminele biciclice (fig. 4) pot accepta protoni la cei doi atomi de azot, iar ligandul astfel protonat poate lega în cavitatea sa tridimensională un anion de dimensiuni potrivite. Astfel de **c.** sînt denumiţi *catapinanzi,* iar complecşii cu anioni iau denumirea de *catapinaţi.* Chimia **c.** a fost îmbogăţită substanţial şi prin încorporarea elementelor de chiralitate în scheletul ciclului. Au fost astfel sintetizaţi compuşi de tip *coroană-gazdă* (*crown-host*), *chirali* sau *optic activi.* Cîteva exemple de astfel de **c.** sînt date în fig. 5. **C.** de tip coroană-gazdă sînt capabili să diferenţieze moleculele oaspete (*guest molecules*) enantiomere, ca de exemplu aminoacizii, fapt care a condus la o dezvoltare spectaculoasă a chiroselectivităţii. Din aceeaşi clasă de compuşi sînt consideraţi şi **c.** cu *catenă deschisă* care, în ciuda abilităţii de complexare mai redusă, fac o discriminare mai eficace a diferiţilor cationi. În această categorie de **c.** au fost sintetizate în special sistemele cu mai multe ramificaţii (*molecule caracatiţă*), în care se face apel la efectul cooperativ al atomilor donori ,,îngrămădiţi''. Cîteva exemple de **c.** cu catene ramificate *tip caracatiţă* sînt date în fig. 6. **c.** cu catenă deschisă, terminată cu un grup donor rigid, au fost de asemenea sintetizaţi, derivaţi de la eteri coroană sau de la criptanzi (fig. 7). Aceşti **C.** prezintă o selectivitate pronunţată faţă de diferiţii cationi. Este de remarcat posibilitatea **c.** din această categorie avînd grupe terminale donoare (de tipul celor din exemplele 1,c din fig. 7 şi 7 din fig. 8) de a crea cavităţi pseudociclice cu geometrii diferite prin interacţia atractivă a acestor grupe terminale faţă de cationul complexat. Ei realizează astfel o selectivitate remarcabilă în comparaţie cu **c.** neciclici comuni. Cîteva exemple de **c.** cu catenă deschisă de tip glime şi oligoetilenglicoli sînt date în fig. 8.

Datorită proprietăţilor remarcabile ale **c.**, dintre care se pot enumera:

— *complexarea selectivă* a cationilor, controlabilă prin structură (natura şi numărul de heteroatomi donori şi dimensiunea cavităţii intramoleculare);

— *dizolvarea sărurilor* minerale în solvenţi organici, datorită caracterului exolipofilic;

— *transportul selectiv* al cationilor prin membrane;

În afara interesului fundamental pentru această clasă de compuși, o serie de aplicații practice au apărut aproape simultan cu sinteza și caracterizarea lor. Dintre cele mai importante aplicații se menționează:

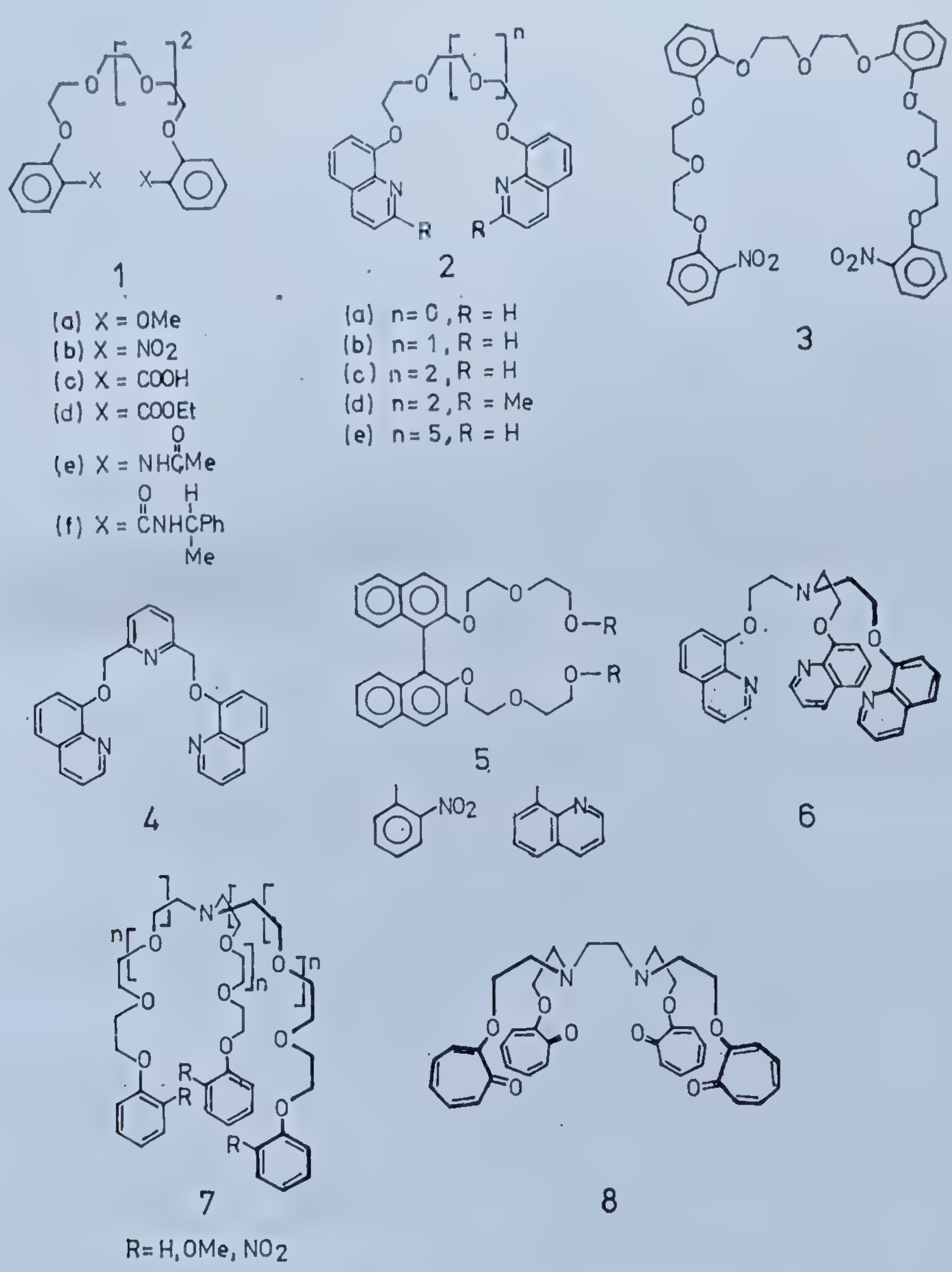


Fig. 7. Coronanzi cu catene deschise terminate cu grupe donoare rigide:
(1—5, eteri cu coroană deschisă; 5—8, criptanzi polipodanzi cu coroană deschisă).

*Aplicații analitice.* Separarea cationilor minerali și organici prin extracție selectivă în medii organice; dozări spectrofotometrice; schimbători de ioni specifici; dozări polarografice selective.

*Aplicații chimice.* Procese reacționale prin disimularea sărurilor în medii organice, cu mărirea reactivității anionilor dezveliți de sfera de hidratare, avînd ca urmare modificări însemnate în mecanismele de reacție (cataliza prin transfer interfazic).

*Aplicații în electrochimie.* Electrozi ion selectivi pentru cationi, anioni, surfactanți ionici, anticorpi, enantiomeri etc.; pile și acumulatori cu electrolit solid.

*Aplicații în biologie și în biofizică.* Studiul mecanismelor de transport al anionilor prin membrane biologice; eliminarea cationilor nocivi din organisme vii (de exemplu, eliminarea stronțiului radioactiv); enzime sintetice; senzori specifici pentru monitoarele operatorii în chirurgie.

Prețul încă ridicat al c. a făcut ca în multe din aplicațiile citate să se utilizeze c. imobilizați pe suporți solizi. În acest fel ei pot fi separați ușor din mediul de reacție la sfîrșitul procesului și folosiți în mai multe cicluri reacționale, ca de exemplu în cataliza prin transfer interfazic. Imobilizarea c. se face în general pe stiren copolimerizat cu divinil-benzen. În fig. 9 se dau ca exemplu c.: [18]-coroană-6 și criptandul [2.2.2.] imobilizați pe suport polimeric.

*Bibl.*: Pederson, C. J., *J. Am. Chem. Soc.*, *89*, 7017 (1967); Lehn, I. M., *Structure and Bonding*, *16*, 1 (1973); Kappenstein, C., *Bull. Soc. Chim. France*, 89 (1974); Vögtle, F., E., Elben,

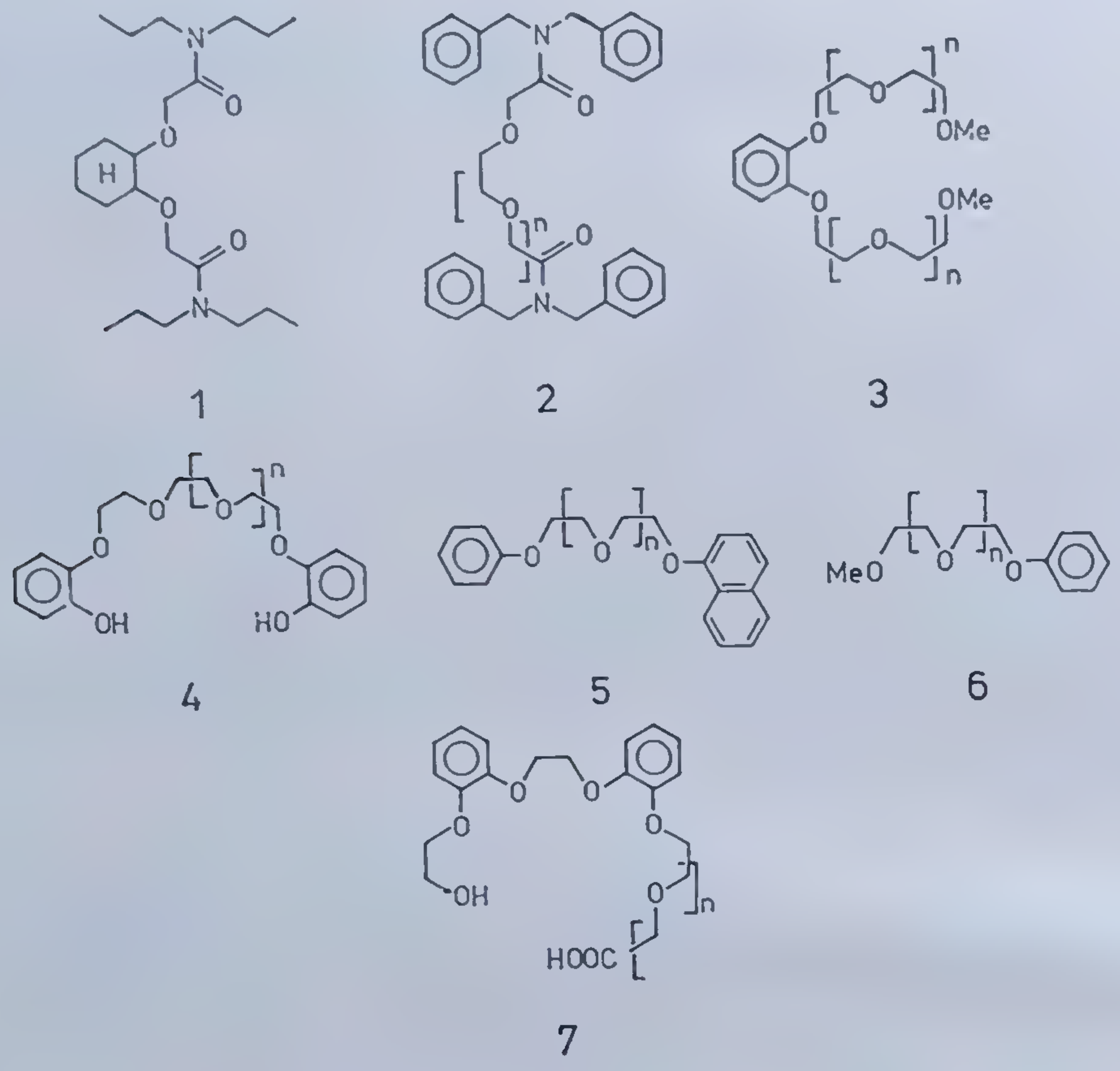


Fig. 8. Coronanzi de tip glime și oligoetilenglicoli.

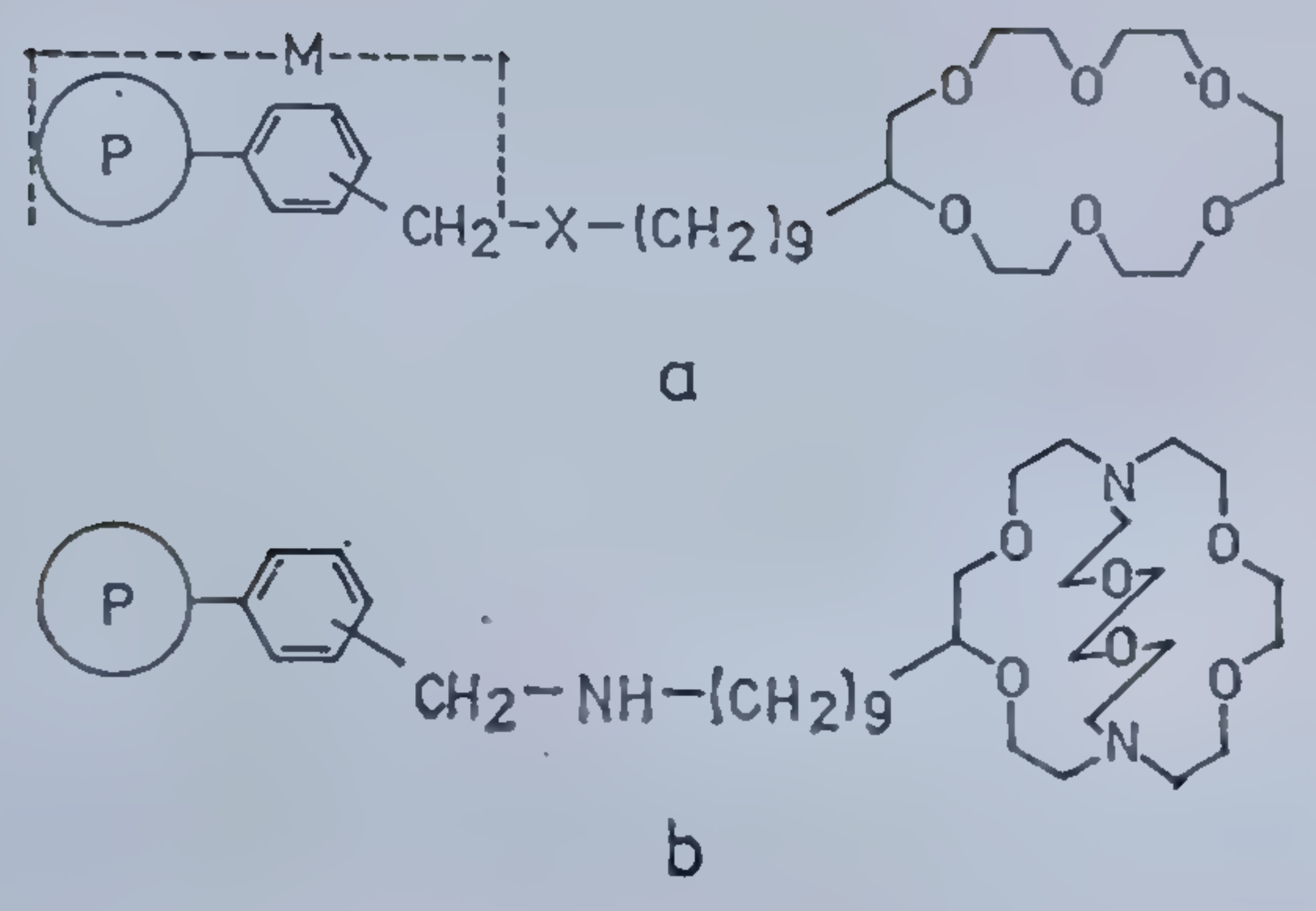
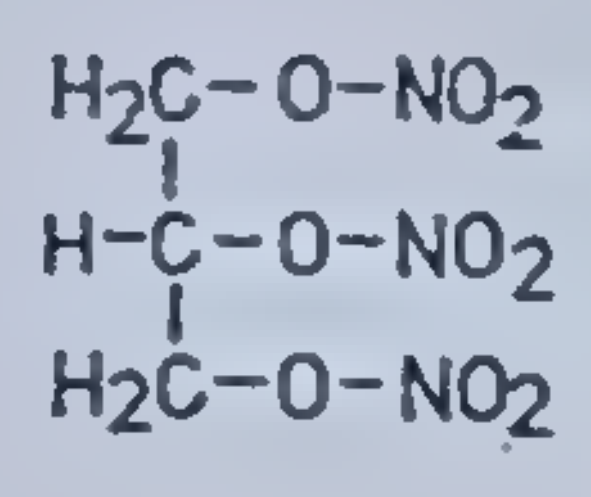


Fig. 9. Coronanzi imobilizați pe suport polimeric: *a* — rășină eter coroană [18] — coroană-6; *b* — rășină criptand (2.2.2); M-matrice polimer; X — unitate de spațiere.

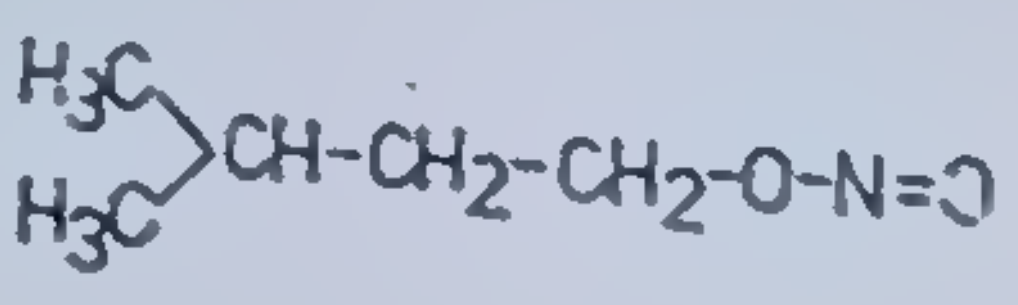
U., *Kontacte-Merck*, *1*, 3 (1979); Weber, E., Vögtle, F., *Progress in Crown Ether Chemistry*, Kontakte-Merck, Darmstadt, *1*, 24 (1981); Vlasa, M., Kezdi, M., Străjescu, M., Teodor, F., *Cataliza prin transfer interfazic*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1983; Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984.

**CORONARODILATATOARE**, grup de substanțe chimice care se folosesc pentru efectul vasodilatator asupra coronarelor, vasele care irigă inima. Principala manifestare clinică a tulburărilor arterelor coronare este cardiopatia ischemică în diferite stadii clinice (angina pectorală, insuficiența coronariană, infarctul miocardic), caracterizată prin tulburări de irigație ale mușchiului cardiac. Primele substanțe chimice folosite în scopul favorizării irigației cardiace au fost nitrații și nitriții. Sub aceste denumiri sînt grupați în mod curent mai mulți derivați anorganici sau organici ai acizilor azotic și azotos. Inițial s-a folosit trinitratul glicerinei (**1**), sintetizat în 1846 de Sobrero și folosit în 1847 de Hering în angina pectorală. În 1957 s-a folosit pentru prima dată nitritul de izoamil (**2**); acestuia i-au urmat nitritul de sodiu, tetranitratul de eritritol (**3**), hexanitratul de manitol (**4**), tetranitratul de pentaeritritol (**5**), dinitratul izosorbitolului (**6**), fiecare cu indicațiile și contraindicațiile sale în funcție de stadiul tulburărilor coronariene. Papaverina,



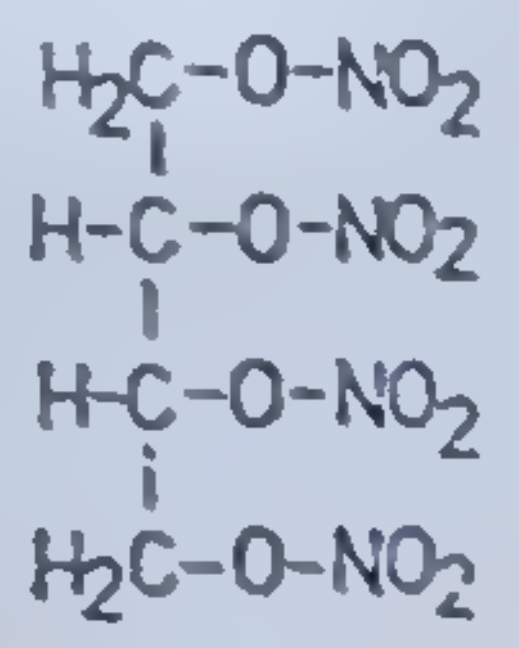
$$\begin{array}{l}H_2C-O-NO_2\\ H-C-O-NO_2\\ H_2C-O-NO_2\end{array}$$

1



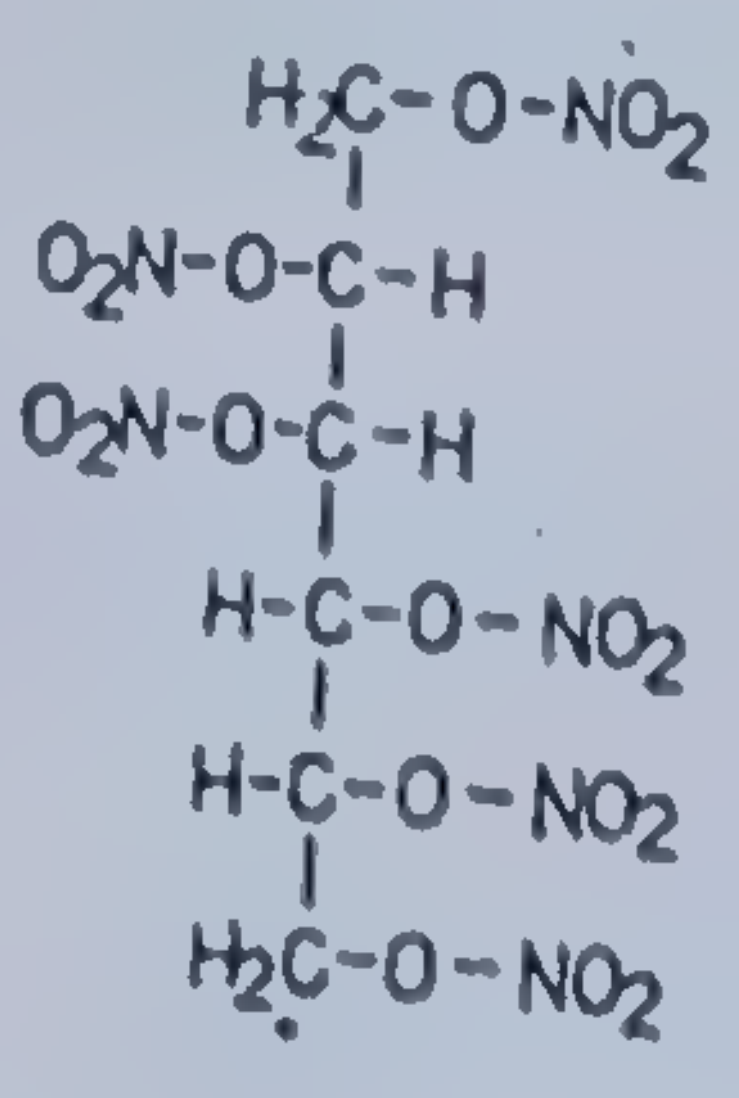
$$(H_3C)_2CH-CH_2-CH_2-O-N=O$$

2



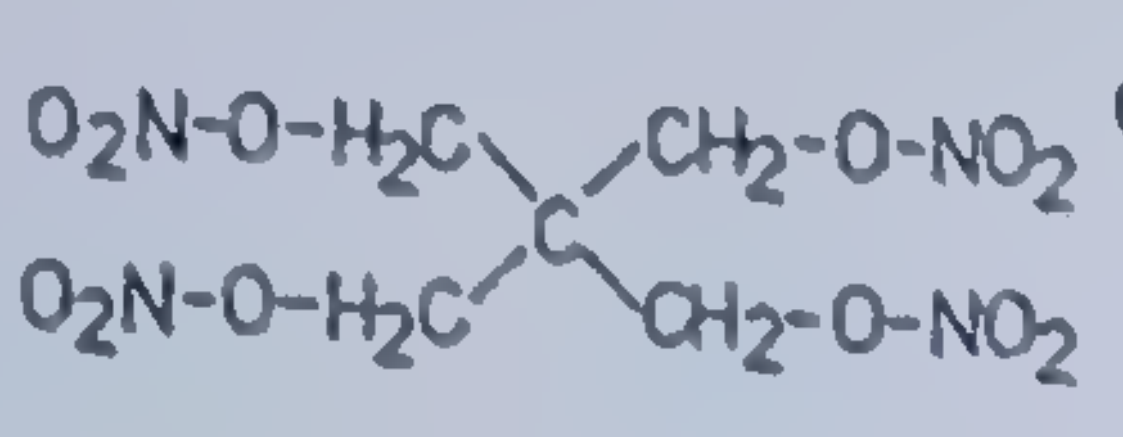
$$\begin{array}{l}H_2C-O-NO_2\\ H-C-O-NO_2\\ H-C-O-NO_2\\ H_2C-O-NO_2\end{array}$$

3



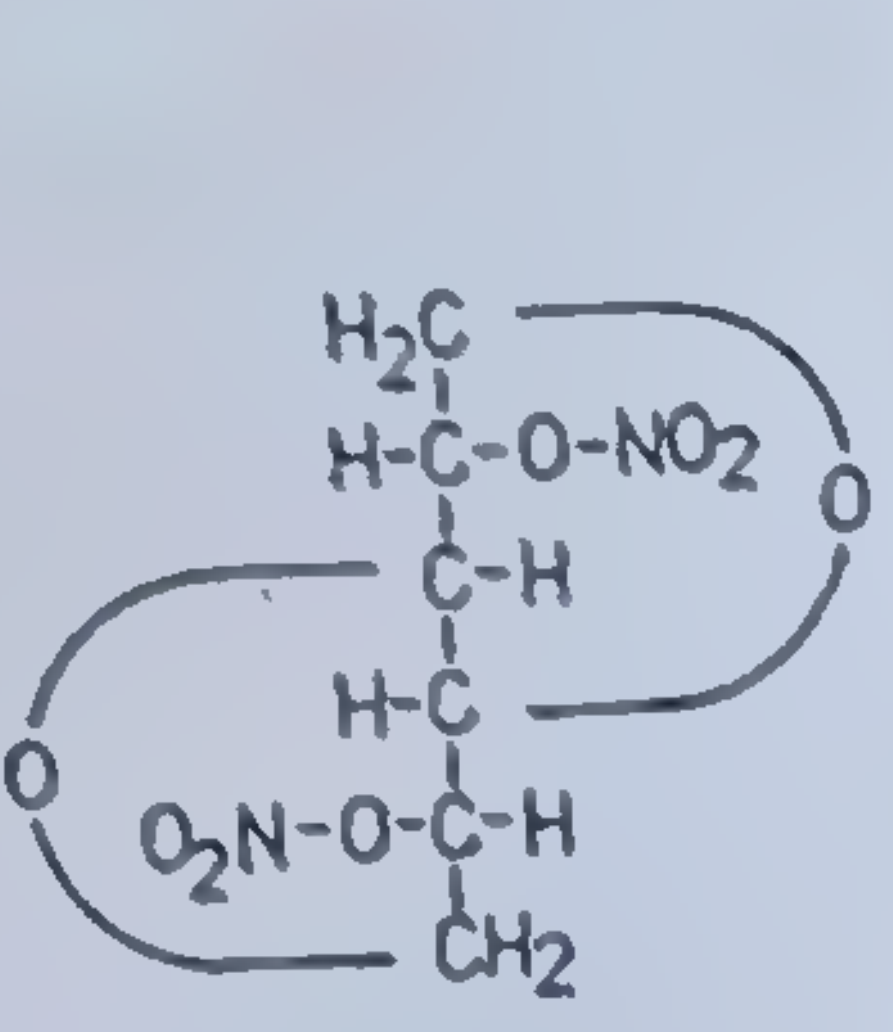
$$\begin{array}{l}H_2C-O-NO_2\\ O_2N-O-C-H\\ O_2N-O-C-H\\ H-C-O-NO_2\\ H-C-O-NO_2\\ H_2C-O-NO_2\end{array}$$

4



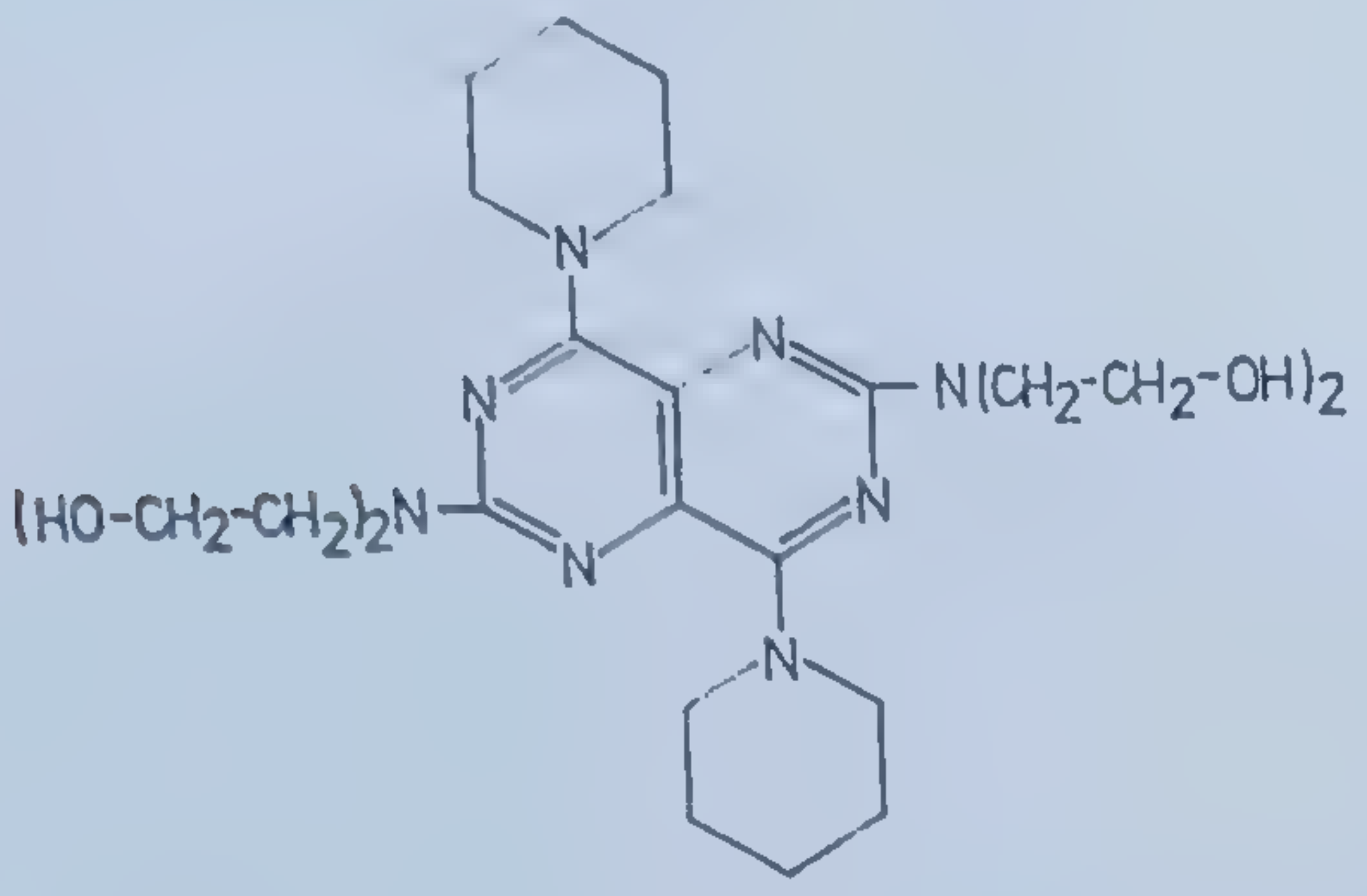
$$C(CH_2-O-NO_2)_4$$

5



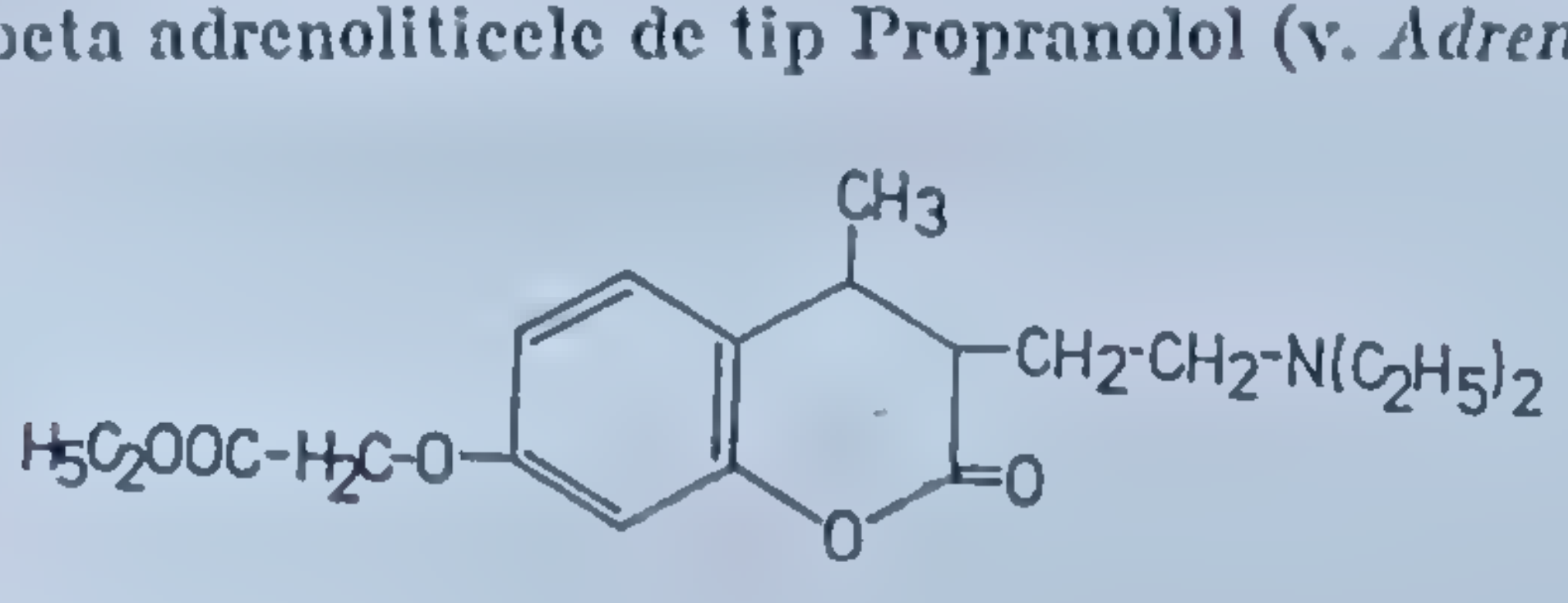
6

alcaloid al opiului (v. *Antiasmatice*), cu proprietăți relaxante asupra tuturor mușchilor netezi, este utilizată ca vasodilatator nespecific. Cercetări chimice și farmacologice au condus la obținerea de substanțe de sinteză cu calități coronarodilatatoare îmbunătățite. Astfel, se utilizează Dipiridamol **(7)**,

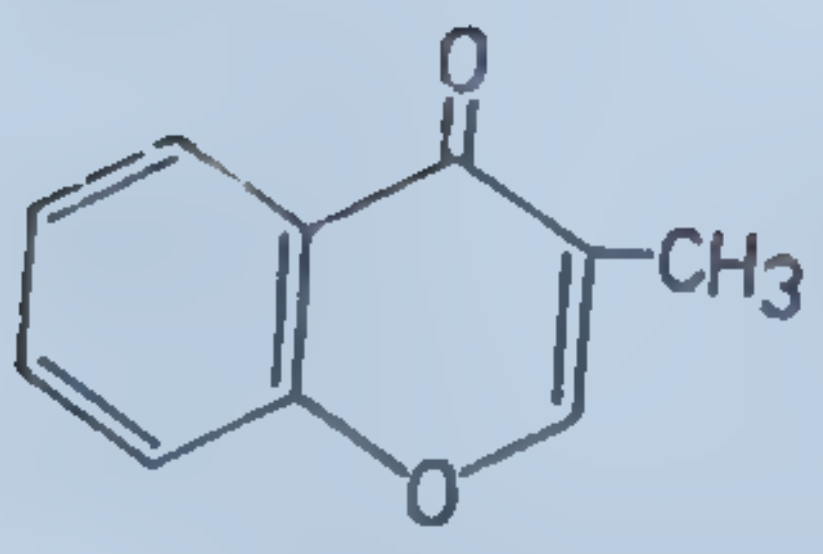


7

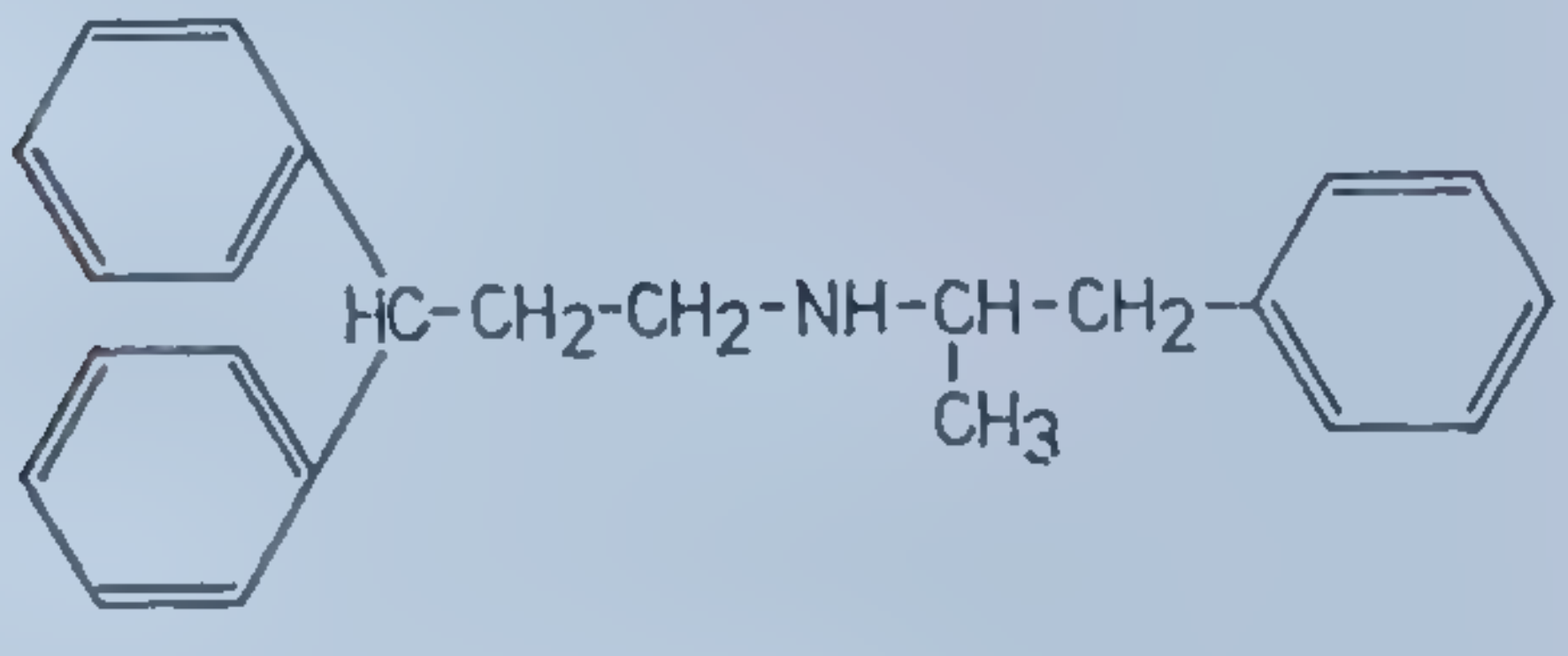
similar al papaverinei, derivați de cromonă (Carbocromen **(8)** și Metilcromona **(9)**), precum și Prenilamina **(10)** — Agozol și Nefedipin **(11)**. De asemenea, sînt folosite cu rezultate bune și beta adrenoliticele de tip Propranolol (v. *Adrenalitice*).



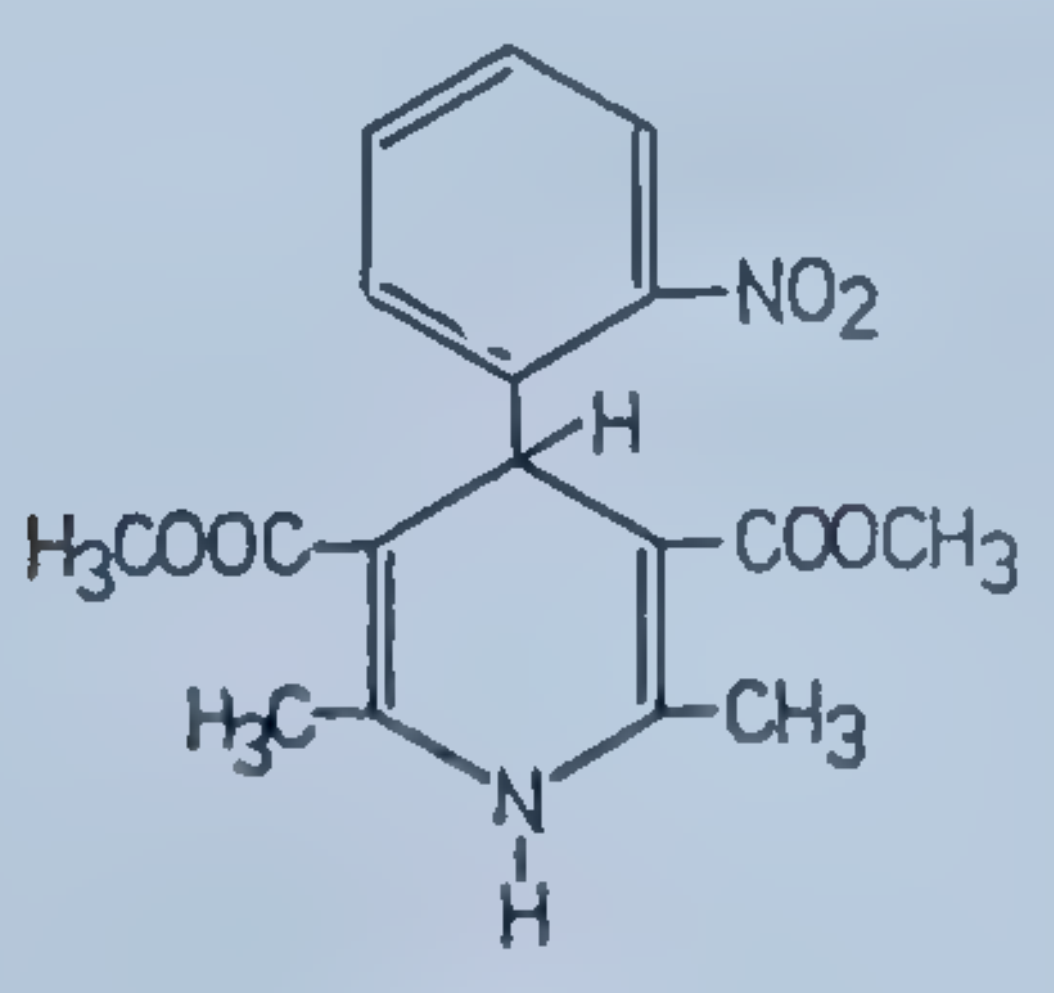
8



9



10



11

**COROZIUNEA METALELOR,** distrugerea metalelor sub acțiunea factorilor fizico-chimici din mediul înconjurător. Pentru majoritatea metalelor aflate în condiții atmosferice, starea elementară este termodinamic nestabilă. Tendința metalelor de a trece în stare ionică (coroziune) diferă mult de la un metal la altul și se poate caracteriza energetic prin variația entalpiei libere, $\Delta G$, ce însoțește procesul. În condiții atmosferice, deci în prezența simultană a oxigenului și a umidității, la $pH = 7$, numai Au, Pt și Pd sînt termodinamic stabile; de aceea ele se pot găsi și în stare nativă în scoarța terestră. Ele se numesc metale nobile și pentru procesul de ionizare sau de dizolvare au $\Delta G > 0$. Există metale care au entalpia liberă a reacției de ionizare pozitivă, $\Delta G > 0$, numai în absența oxigenului și în condițiile de descărcare a ionilor $H^+$. Acestea sînt metale seminobile (Cu, Hg, Ag) și se găsesc în natură atît nativ, cît și sub forma combinată. Majoritatea metalelor se caracterizează prin valori negative ale entalpiei libere de oxidare; acestea sînt metalele bazice, care în natură se găsesc numai în stare combinată (tabelul 1). Stabilitatea termodinamică sau locul elementului metalic în seria tensiunilor, care derivă tot din date termodinamice, constituie însă criterii destul de aproximative pentru caracterizarea rezistenței la coroziune, deoarece viteza reală a coroziunii nu este univoc determinată de variația de entalpie liberă ce o însoțește. Astfel, ținînd seamă de valoarea potențialelor normale standard $\overset{0}{\varepsilon}_{M^{z+}/M}$, Al ar trebui să fie mai reactiv decît Zn, iar Cr mai reactiv decît Fe. Practic, în condiții atmosferice, se constată contrariul: Al și Cr sînt mai stabile decît Zn și, respectiv, Fe. De asemenea, Mg este mai stabil decît Al sau Zn, deși este mai reactiv decît ultimele două; Al și Cr manifestă o stabilitate mai mare în $HNO_3$ decît Cu, metal seminobil. Termodinamica furnizează doar date despre posibilitatea de desfășurare a procesului de coroziune, $\Delta G$ reprezentînd variația unei funcții de stare ($G$), nu și despre obstacolele întîlnite în drumul reacției și implicit viteza reacției. După mecanismul de desfășurare se pot distinge trei tipuri de coroziune: chimică, electrochimică și biochimică. Cea dintîi respectă legile cineticii chimice, care guvernează reacțiile chimice heterogene și nu este asociată cu generare de curent electric. Coroziunea electrochimică ascultă de legile cineticii electrochimice și are loc cu generare paralelă de curent electric. Coroziunea biochimică este cauzată de activitatea vitală a unor microorganisme, care folosesc metalul ca mediu de cultură sau elimină produși ce atacă metalul și se observă în sol, ape care stagnează etc. După mediu, coroziunea poate avea loc în gaze, în neelectroliți, în electroliți, în sol etc., sau, considerînd întinderea distrugerii, coroziunea poate fi generală, pe suprafață sau locală. În coroziunea electrochimică, metalul reacționează cu electrolitul cu care se găsește în contact, formînd ioni solvatați sau complecși ce pot fi ușor sau greu solubili; în acest ultim caz ei precipită sub formă de corp de fund sau se depun pe suprafața metalului. Un caz particular al coroziunii electrochimice îl constituie electrocoroziunea, deter-

*Tabelul 1*

**Entalpia liberă standard, ΔG°, a reacției de coroziune pentru cîteva metale**

| Metalul | Produsul de coroziune | $\Delta G°$(kcal/mol) depolarizare catodică prin | |
|---|---|---|---|
| | | $H^+ + e^- = 1/2\ H_2$ ($p_{H_2} = 1$ atm) | $O_2$($p_{O_2} = 0{,}21$ atm) |
| Pt, Pd, Au | $Me_xO_y$ | $>0$ | $>0$ |
| Ag | $Ag_2O$ | + 27 | − 1,08 |
| Cu | CuO | + 24,8 | − 37,45 |
| | $Cu(OH)_2$ | + 27,8 | − 28,3 |
| | $Cu_2O$ | + 9,5 | − 18,6 |
| Pb | PbO (roșu) | + 11,5 | − 44,6 |
| Ni | $Ni(OH)_2$ | + 7,8 | − 48,5 |
| Cd | $Cd(OH)_2$ | + 0,6 | − 55,6 |
| Fe | $Fe(OH)_3$ | + 4,7 | − 80 |
| | $Fe(OH)_2$ | − 2,26 | − 58,5 |
| | $Fe_3O_4$ | − 5,02 | − 80 |
| Zn | $Zn(OH)_2$ | − 19,24 | − 75,2 |
| Cr | $Cr(OH)_3$ | − 32,5 | −117,0 |
| Al | $Al_2O_3 \times H_2O$ | −102,57 | −180,7 |
| Mg | $Mg(OH)_2$ | − 84,0 | −140,0 |

minată de o sursă externă de curent; ea distruge, grație unor curenți vagabonzi, anozi altfel insolubili, conducte ce transportă lichide electric conductoare, pereții unor băi electrolitice și structuri metalice subterane. Viteza de coroziune se poate exprima fie prin raportarea pierderii de masă la unitatea de suprafață și timp ($g/cm^2 \cdot s$, $mg/dm^2 \cdot min$, $g/m^2 \cdot h$), fie prin densitatea curentului de coroziune ($A/cm^2$); această ultimă unitate se întîlnește numai în cazul coroziunii electrochimice. Dacă se consideră coroziunea după direcția perpendiculară pe suprafață, se folosește ca unitate lungimea/timp (mm/h sau mm/an); astfel se exprimă viteza de uzură. Viteza de coroziune variază între limite foarte largi: de exemplu viteza de dizolvare a unui metal nenobil, activ, într-un acid tare este caracterizată prin densități de curent de ordinul 1 $A/cm^2$, ceea ce este apreciabil, pe cînd la atacul unui metal nobil viteza de coroziune este de ordinul $\mu A/cm^2$ sau chiar al $m\mu A/cm^2$. Uneori produsul de reacție în procesul de coroziune este un oxid compact, lipsit de porozitate și aderent, care acoperă și izolează metalul de mediul corosiv; are loc pasivarea metalului și coroziunea continuă cu o viteză disparentă (coroziune în stare pasivă).

*Tabelul 2*

**Viteza de coroziune a unei mase echivalente mijlocii de 40 g, exprimată în diverse unități**

| $i_{cor}$ | lungime/timp (viteza de uzură) | masă/suprafață × timp |
|---|---|---|
| 1 $A/cm^2$ | 1,8 mm/h; 15,7 m/an | 24 $g/dm^2$ min;<br>14,4 $kg/m^2h$ |
| 1 $mA/cm^2$ | 1,8 $\mu$/h;<br>18,7 mm/an | 24 $mg/dm^2min$;<br>14,4 $g/m^2h$ |
| 1 $\mu A/cm^2$ | 18 $m\mu$/h;<br>15,7 $\mu$/an | 2,4 $\gamma/dm^2$ min;<br>14,4 $mg/m^2h$ |
| 0,01 $\mu A/cm^2$ | 0,18 $m\mu$/h;<br>0,16 $\mu$/an | 0,24 $\gamma/dm^2$ min;<br>0,14 $mg/m^2h$ |

În tabelul 2 sînt date vitezele de coroziune pentru valoarea mijlocie a masei echivalente $\left(= \frac{M}{z}\right)$ de 40 g și un volum echivalent $\left(= \frac{M}{zd}\right)$ de 5 $cm^3$, unde $M$ este masa atomică a metalului, $z$ — valența lui, iar $d$ — densitatea. Trebuie să se menționeze că o coroziune caracterizată prin densitatea de curent $i_{cor} < 1\ \mu A/cm^2$ este practic lipsită de importanță și foarte greu sesizabilă.

Deși cunoscut de multă vreme din practică, fenomenul de coroziune nu a primit o explicație cinetică decît tîrziu, deoarece bazele teoretice ale mecanismului s-au dezvoltat lent. Aceasta din cauză că într-o măsură mare procesul este specific metalului considerat și, pentru un metal dat, el depinde de $pH$, compoziția soluției, disponibilitatea sau accesul oxigenului etc., factori care determină și natura produșilor de coroziune (oxid, hidroxid sau o sare a metalului). Recunoașterea faptului că distrugerea metalelor prin coroziune de către faza lichidă este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului și simultan un proces de reducere catodică, este esențială pentru înțelegerea problemei și a fost tratată astfel, pentru prima dată cantitativ, de către Wagner și Traud (1938). Întrucît transferul de sarcină global dinspre metal sau către metal este exclus, procesul faradaic anodic, asociat oxidării metalului, trebuie compensat de un proces catodic, de depolarizare, în care se consumă electronii generați în procesul anodic. De aceea, procesele anodic și catodic sînt cuplate și se vor desfășura cu aceeași viteză netă și la un potențial comun, numit potențial mixt. Mulți ani a persistat ideea falsă că suprafața metalului care se corodează este alcătuită din diverse regiuni sau zone cu potențiale relative pozitive și negative, unde au loc procesele anodice și catodice. De fapt acest lucru nu se poate întîmpla, deoarece metalul este o suprafață echipotențială; pot exista zone locale care constituie sedii ale proceselor anodice și catodice; ele se desfășoară la același potențial. Reacția anodică se poate scrie:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \qquad (1)$$

sau

$$M + zH_2O \rightarrow M(OH)_z + zH^+ + ze^- \qquad (2)$$

sau formarea unui oxid corespunzător, a cărui formulă depinde de metal și $pH$. Reacția catodică constă în degajarea de $H_2$:

$$zH^+ + ze^- \rightarrow \frac{z}{2} H_2 \qquad (3)$$

reducerea oxigenului

$$\frac{z}{4} O_2 + ze^- + zH^+ \rightarrow \frac{z}{2} H_2O \qquad (4)$$

sau reducerea unei alte substanțe depolarizante disponibile. Reacția (1) corespunde dizolvării multor metale bazice în acizi, unde (3) este procesul catodic în absența unei cantități suficiente de aer pentru depolarizarea prin reacția (4). Aceasta din urmă constituie procesul catodic predominant în prezența umidității și aerului. Proprietățile și comportarea produsului de oxidare al metalului sînt de importanță esențială în ceea ce privește natura și cinetica reacției de coroziune. Pentru reacții de tipul (1), produsul de oxidare este ionul solubil $M^{z+}$, care, odată format, nu prezintă de obicei acțiune protectoare; el rămîne în soluție. În unele condiții practice de coroziune, $pH$-ul nefiind mic, prin consumarea ionilor $H^+$ în reacțiile (3) sau (4) se înregistrează o creștere de $pH$, soldată cu precipitarea unei sări greu solubile, oxid sau hidroxid al metalului. Adeseori, sarea, oxidul sau hidroxidul sînt substanțe gelatinoase, care de asemenea nu oferă acțiune protectoare pentru metal. Uneori coroziunea este destul de lentă, grație unui proces lent de depolarizare catodică, inițial rapid; produsul de oxidare al metalului pasivează metalul față de un atac anodic ulterior. Așa se întîmplă cu Fe, Al, Co, Ni ș.a. metale, introduse în $HNO_3$ conc.; de asemenea, oțelurile inox au întotdeauna un strat de oxid pasiv pe suprafața lor. Viteza de dizolvare și pasivarea depind în mare măsură de proprietățile electronice ale metalului (de exemplu, caracterul „*d*") și de susceptibilitatea paramagnetică, care pot fi modificate după voie, prin crearea de aliaje, cu elemente potrivite. În cazul fierului purificat prin topire zonară, conținînd impurități aliate (de exemplu, C sau $H_2$) cinetica etapei (1) rămîne neschimbată, dar viteza de degajare a $H_2$ (etapa (3)) este mărită cu un ordin de mărime. Natura filmului pasiv a preocupat pe cercetători și a constituit obiect de discuție mulți ani. Se pare că în cazul Fe, el este format dintr-un oxid mixt de $\gamma$-$Fe_2O_3$ și magnetită $Fe_3O_4$, iar grosimea lui inițială este de 1—10 nm. Pasivarea fierului se soldează cu pozitivarea potențialului de la interfața metal-electrolit, cu cca 0,6 V. Aceeași deplasare de potențial se constată și la oțelul inox (aliaj Fe—Cr—Ni), dar la aluminiu, deplasarea nu e decît de cca 0,3 V; ca și aluminiul, cromul se pasivează în prezența oxigenului. Produsul de coroziune al oțelului inox corespunde stării de oxidare Fe(III), spre deosebire de fierul nealiat, din cauza transferului unuia din electronii $3d$ ai fierului, la crom.

*COROZIUNEA ELECTROCHIMICĂ.* Conform unei teorii mai vechi a lui de la Rive, coroziunea s-ar datora formării și minată de o sursă externă de curent; ea distruge, grație unor curenți vagabonzi, anozi altfel insolubili, conducte ce transportă lichide electric conductoare, pereții unor băi electrolitice și structuri metalice subterane. Viteza de coroziune se poate exprima fie prin raportarea pierderii de masă la unitatea de suprafață și timp ($g/cm^2 \cdot s$, $mg/dm^2 \cdot min$, $g/m^2 \cdot h$), fie prin densitatea curentului de coroziune ($A/cm^2$); această ultimă unitate se întîlnește numai în cazul coroziunii electrochimice. Dacă se consideră coroziunea după direcția perpendiculară pe suprafață, se folosește ca unitate lungimea/timp (mm/h sau mm/an); astfel se exprimă viteza de uzură. Viteza de coroziune variază între limite foarte largi: de exemplu viteza de dizolvare a unui metal nenobil, activ, într-un acid tare este caracterizată prin densități de curent de ordinul 1 $A/cm^2$, ceea ce este apreciabil, pe cînd la atacul unui metal nobil viteza de coroziune este de ordinul $\mu A/cm^2$ sau chiar al $m\mu A/cm^2$. Uneori produsul de reacție în procesul de coroziune este un oxid compact, lipsit de porozitate și aderent, care acoperă și izolează metalul de mediul corosiv; are loc pasivarea metalului și coroziunea continuă cu o viteză disparentă (coroziune în stare pasivă).

*Tabelul 2*

**Viteza de coroziune a unei mase echivalente mijlocii de 40 g, exprimată în diverse unități**

| $i_{cor}$ | lungime/timp (viteza de uzură) | masă/suprafață × timp |
|---|---|---|
| 1 $A/cm^2$ | 1,8 mm/h; 15,7 m/an | 24 $g/dm^2$ min;<br>14,4 $kg/m^2h$ |
| 1 $mA/cm^2$ | 1,8 μ/h;<br>18,7 mm/an | 24 $mg/dm^2min$;<br>14,4 $g/m^2h$ |
| 1 $\mu A/cm^2$ | 18 mμ/h;<br>15,7 μ/an | 2,4 $\gamma/dm^2$ min;<br>14,4 $mg/m^2h$ |
| 0,01 $\mu A/cm^2$ | 0,18 mμ/h;<br>0,16 μ/an | 0,24 $\gamma/dm^2$ min;<br>0,14 $mg/m^2h$ |

În tabelul 2 sînt date vitezele de coroziune pentru valoarea mijlocie a masei echivalente $\left(= \frac{M}{z}\right)$ de 40 g și un volum echivalent $\left(= \frac{M}{zd}\right)$ de 5 $cm^3$, unde $M$ este masa atomică a metalului, $z$ — valența lui, iar $d$ — densitatea. Trebuie să se menționeze că o coroziune caracterizată prin densitatea de curent $i_{cor} < 1\ \mu A/cm^2$ este practic lipsită de importanță și foarte greu sesizabilă.

Deși cunoscut de multă vreme din practică, fenomenul de coroziune nu a primit o explicație cinetică decît tîrziu, deoarece bazele teoretice ale mecanismului s-au dezvoltat lent. Aceasta din cauză că într-o măsură mare procesul este specific metalului considerat și, pentru un metal dat, el depinde de $p$H, compoziția soluției, disponibilitatea sau accesul oxigenului etc., factori care determină și natura produșilor de coroziune (oxid, hidroxid sau o sare a metalului). Recunoașterea faptului că distrugerea metalelor prin coroziune de către faza lichidă este un proces mixt, de oxidare anodică a metalului și simultan un proces de reducere catodică, este esențială pentru înțelegerea problemei și a fost tratată astfel, pentru prima dată cantitativ, de către Wagner și Traud (1938). Întrucît transferul de sarcină global dinspre metal sau către metal este exclus, procesul faradaic anodic, asociat oxidării metalului, trebuie compensat de un proces catodic, de depolarizare, în care se consumă electronii generați în procesul anodic. De aceea, procesele anodic și catodic sînt cuplate și se vor desfășura cu aceeași viteză netă și la un potențial comun, numit potențial mixt. Mulți ani a persistat ideea falsă că suprafața metalului care se corodează este alcătuită din diverse regiuni sau zone cu potențiale relative pozitive și negative, unde au loc procesele anodice și catodice. De fapt acest lucru nu se poate întîmpla, deoarece metalul este o suprafață echipotențială; pot exista zone locale care constituie sedii ale proceselor anodice și catodice; ele se desfășoară la același potențial. Reacția anodică se poate scrie:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \tag{1}$$

sau

$$M + zH_2O \rightarrow M(OH)_z + zH^+ + ze^- \tag{2}$$

sau formarea unui oxid corespunzător, a cărui formulă depinde de metal și $p$H. Reacția catodică constă în degajarea de $H_2$:

$$zH^+ + ze^- \rightarrow \frac{z}{2} H_2 \tag{3}$$

reducerea oxigenului

$$\frac{z}{4} O_2 + ze^- + zH^+ \rightarrow \frac{z}{2} H_2O \tag{4}$$

sau reducerea unei alte substanțe depolarizante disponibile. Reacția (1) corespunde dizolvării multor metale bazice în acizi, unde (3) este procesul catodic în absența unei cantități suficiente de aer pentru depolarizarea prin reacția (4). Aceasta din urmă constituie procesul catodic predominant în prezența umidității și aerului. Proprietățile și comportarea produsului de oxidare al metalului sînt de importanță esențială în ceea ce privește natura și cinetica reacției de coroziune. Pentru reacții de tipul (1), produsul de oxidare este ionul solubil $M^{z+}$, care, odată format, nu prezintă de obicei acțiune protectoare; el rămîne în soluție. În unele condiții practice de coroziune, $p$H-ul nefiind mic, prin consumarea ionilor $H^+$ în reacțiile (3) sau (4) se înregistrează o creștere de $p$H, soldată cu precipitarea unei sări greu solubile, oxid sau hidroxid al metalului. Adeseori, sarea, oxidul sau hidroxidul sînt substanțe gelatinoase, care de asemenea nu oferă acțiune protectoare pentru metal. Uneori coroziunea este destul de lentă, grație unui proces lent de depolarizare catodică, inițial rapid; produsul de oxidare al metalului pasivează metalul față de un atac anodic ulterior. Așa se întîmplă cu Fe, Al, Co, Ni ș.a. metale, introduse în $HNO_3$ conc.; de asemenea, oțelurile inox au întotdeauna un strat de oxid pasiv pe suprafața lor. Viteza de dizolvare și pasivarea depind în mare măsură de proprietățile electronice ale metalului (de exemplu, caracterul „*d*") și de susceptibilitatea paramagnetică, care pot fi modificate după voie, prin crearea de aliaje, cu elemente potrivite. În cazul fierului purificat prin topire zonară, conținînd impurități aliate (de exemplu, C sau $H_2$) cinetica etapei (1) rămîne neschimbată, dar viteza de degajare a $H_2$ (etapa (3)) este mărită cu un ordin de mărime. Natura filmului pasiv a preocupat pe cercetători și a constituit obiect de discuție mulți ani. Se pare că în cazul Fe, el este format dintr-un oxid mixt de $\gamma$-$Fe_2O_3$ și magnetită $Fe_3O_4$, iar grosimea lui inițială este de 1—10 nm. Pasivarea fierului se soldează cu pozitivarea potențialului de la interfața metal-electrolit, cu cca 0,6 V. Aceeași deplasare de potențial se constată și la oțelul inox (aliaj Fe—Cr—Ni), dar la aluminiu, deplasarea nu e decît de cca 0,3 V; ca și aluminiul, cromul se pasivează în prezența oxigenului. Produsul de coroziune al oțelului inox corespunde stării de oxidare Fe(III), spre deosebire de fierul nealiat, din cauza transferului unuia din electronii 3*d* ai fierului, la crom.

*COROZIUNEA ELECTROCHIMICĂ.* Conform unei teorii mai vechi a lui de la Rive, coroziunea s-ar datora formării și funcționării unui număr mare de microelemente (micropile) pe suprafața metalului sau a aliajului, atunci cînd acestea iau contact cu un electrolit. Teoria este în măsură să explice coroziunea pe suprafețe neomogene, dar este necorespunzătoare în cazul suprafețelor electrochimic omogene, cînd formarea microelementelor nu se poate concepe. Apariția pilelor locale se explică prin prezența impurităților de metale mai nobile pe care le conține metalul considerat; de aceea coroziunea prin pilele locale constituie doar una din căile posibile ale fenomenului. În general, suprafața unui metal care se corodează poate fi asimilată cu un sistem de perechi micro- sau macrocorosive. Drept surse de heterogenitate electrochimică, pe lîngă impuritățile chimice (heterogenitate chimică), pot servi și unele dezordini structurale, deformații sau tensiuni interne ale rețelei metalului (heterogenitate fizică) sau eventuale diferențe de concentrații în electrolit etc. De aceea, la definirea stabilității față de coroziune a unei piese metalice trebuie menționat și mediul electrolitic aflat în contact cu aceasta. În ultima vreme s-a arătat posibilitatea termodinamică de dizolvare a metalelor și a aliajelor pure, fără participarea micropilelor. Într-adevăr, bazîndu-ne pe teoria micropilelor de coroziune, metalele și amalgamele deosebit de pure nu ar trebui să fie solubile nici chiar în mediu acid; ele sînt monofazice și au suprafața electrochimic omogenă. Totuși, așa cum demonstrează unele lucrări ale lui Frumkin, și amalgamele cele mai pure se solvă; procesul anodic (de dizolvare a metalului) se găsește cuplat cu unul catodic, de depolarizare (degajarea hidrogenului sau reducerea oxigenului molecular) pe o fază unică de la același potențial mixt. Dizolvarea sau coroziunea metalelor pure, cu paralelă degajare de hidrogen, se poate considera un proces de schimb electrochimic, asemănător, de exemplu, schimbului dintre Fe și $Cu^{2+}$ din soluție apoasă, a cărui explicație nu trebuie complicată cu reprezentări despre pile locale. Mecanismul ar fi următorul: prin contactul nemijlocit al metalului cu soluția de electrolit, o parte a ionilor din rețeaua metalică trece în soluție, la suprafața metalului formîndu-se un strat dublu în care metalul se încarcă negativ. Armătura dinspre soluție a stratului dublu constă în primul moment din ionii $M^{z+}$ trimiși de metal în soluție. Atunci cînd travaliul electric necesar pentru învingerea căderii de potențial de-a curmezișul stratului dublu este echilibrat de diferența dintre potențialele electrochimice ale ionilor $M^{z+}$ din soluție și a acelorași ioni în rețeaua metalului, dizolvarea metalului încetează. Dar, din cauza interacțiunii cinetice dintre soluție și pătura de ioni $M^{z+}$ din stratul dublu, o parte a acestora se poate schimba cu alți cationi din soluție. Dacă potențialul lor de electrod este mai pozitiv decît al ionilor $M^{z+}$, ei se vor descărca. Descărcarea este însoțită inevitabil de o dizolvare a unei noi porțiuni de metal, pentru a se reface echilibrul în stratul dublu. În acest mod impuritățile au mai degrabă rolul de a facilita procesul catodic, de depolarizare, de exemplu prin micșorarea supratensiunii hidrogenului pe ele, decît cel de a forma pile locale.

*Diagrame Pourbaix.* Stabilitatea metalului și a diverselor produse de oxidare ale acestuia sînt în general dependente de $pH$ și potențial. Reprezentarea grafică a echilibrelor dintre metal, ion și oxid, în diagrame potențial-$pH$ în condiții izoterme, constituie așa-numitele diagrame Pourbaix. Ele furnizează date termodinamice prețioase asupra fenomenului de coroziune; completarea lor cu date cinetice oferă calea înțelegerii fenomenului și sugerează căile ce trebuie alese pentru prevenirea lui. În fig. 1 se prezintă diagrama Pourbaix a sistemului $Fe-H_2O$. Liniile reprezintă echilibrul între două specii chimice diferite, iar suprafețele delimitate de linii indică domeniile de stabilitate termodinamică ale speciilor. Se consideră, de exemplu, liniile orizontale notate cu *1* și *2*, cărora le corespund, la 25°C, următoarele echilibre:

1) $$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad (5)$$

cu potențialul:

$$\varepsilon = \overset{\circ}{\varepsilon}_{Fe^{2+}/Fe^{3+}} + 0{,}059\ \lg[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}] \qquad (6)$$

$$\varepsilon = 0{,}77 + 0{,}059\ \lg[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$$

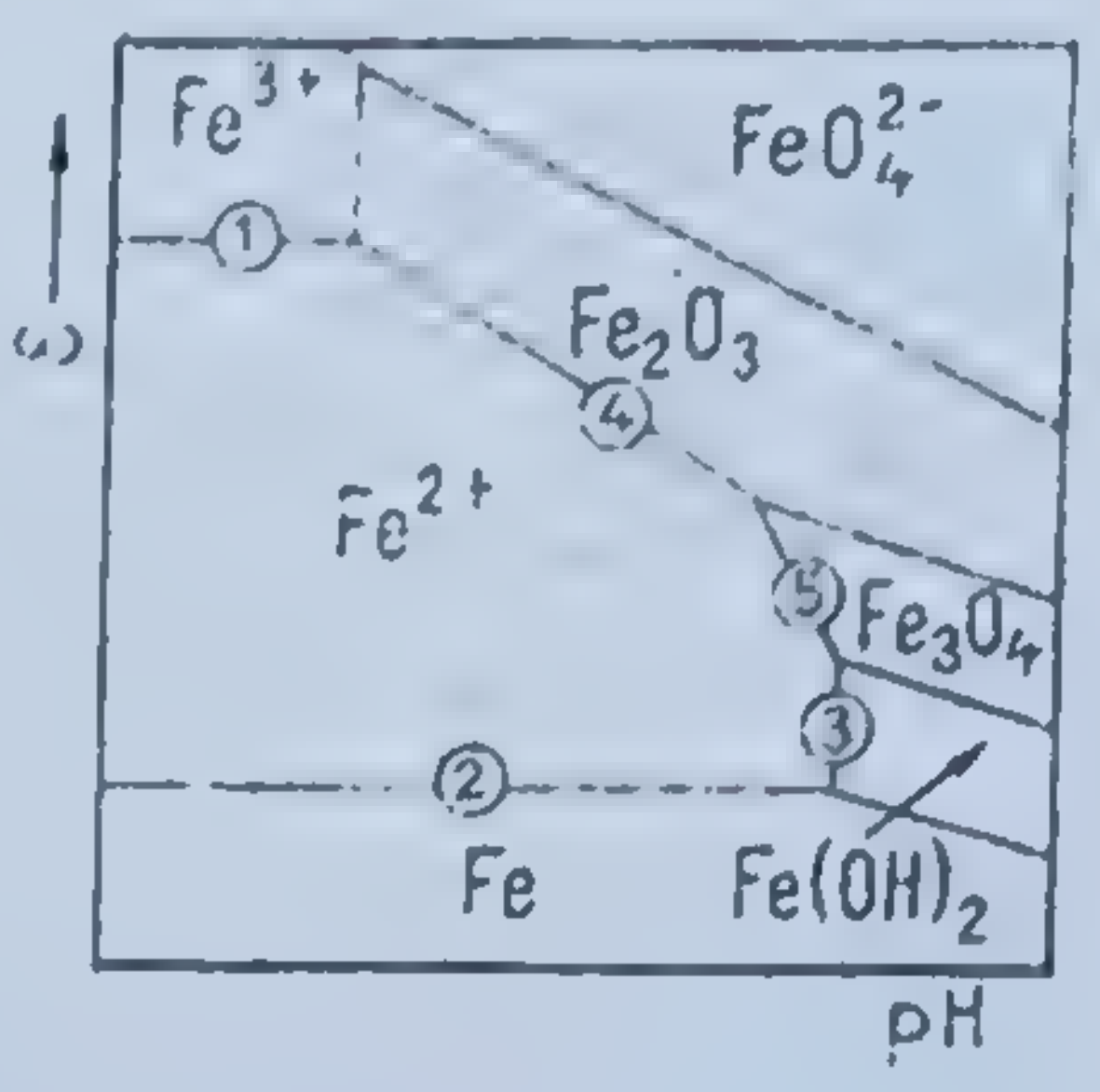


Fig. 1. Diagrama Pourbaix a sistemului $Fe-H_2O$.

și

2) $$Fe^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Fe \qquad (7)$$

cu potențialul

$$\varepsilon = \overset{\circ}{\varepsilon}_{Fe/Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{2} \lg[Fe^{2+}] \qquad (8)$$

$$\varepsilon = -\,0{,}44 + 0{,}029\ \lg[Fe]$$

Ambele implică transfer de sarcină și deci se desfășoară la potențiale bine definite, calculabile cu ecuația lui Nernst. Deoarece ionii $H^+$ nu participă la reacții, acestea vor fi independente de $pH$, ceea ce explică orizontalitatea liniilor care le simbolizează. Se consideră pe diagramă și linia verticală *3*, căreia îi corespunde echilibrul:

3) $$Fe^{2+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2\,H^+ \qquad (9)$$

El nu angajează nici un transfer de sarcină, și deci nu se caracterizează printr-o valoare determinată a potențialului. În locul concentrației (sau activității) ionice, intervine produsul de solubilitate a $Fe(OH)_2$:

$$[Fe^{2+}]\,[OH^-]^2 = P_{Fe(OH)_2} = 10^{-14,71}; \qquad (10)$$

se știe că:

$$\lg[OH^-] = pH - 14,$$

astfel că:

$$\lg[Fe^{2+}] = 13{,}29 - 2\ pH, \qquad (11)$$

care este dependent numai de $pH$. Echilibrul este deci reprezentat, în condiții standard normale, de verticala:

$$pH = 13{,}29/2 = 6{,}65.$$

În sfîrșit, liniile oblice simbolizează echilibre în care sînt implicați simultan atît electroni, cît și ioni hidrogen:

4) $$2\,Fe^{2+} + 3\,H_2O \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 6\,H^+ + 2\,e^- \qquad (12)$$

cu potențialul:

$$\varepsilon = \overset{\circ}{\varepsilon}_{Fe^{2+}/Fe_2O_3} + 3\cdot 0{,}059\ \lg[H^+] - 0{,}059\ \lg[Fe^{2+}], \qquad (13)$$

$$\varepsilon = 0{,}73 - 0{,}177\ pH - 0{,}059\ \lg\ [Fe^{2+}]$$

5) $$Fe_3O_4 + 8\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 3\,Fe^{2+} + 4\,H_2O \qquad (14)$$

cu potențialul corespunzător:

$$\varepsilon = \overset{\circ}{\varepsilon}_{Fe^{2+}/Fe_3O_4} + 4\cdot 0{,}059\ \lg[H^+] - 3/2\ \lg[Fe^{2+}], \qquad (15)$$

$$\varepsilon = 0{,}98 - 0{,}236\ pH - 0{,}088\ \lg[Fe^{2+}]$$

Analiza diagramei Pourbaix permite stabilirea limitelor de existenţă a stărilor pasive, de imunitate şi de coroziune ale metalului considerat. O formă simplificată, tot pentru fier, este redată în fig. 2. Sub linia orizontală inferioară, fierul este termodinamic imun, în mediu acid sau neutru, traversarea stratului dublu electric de la interfaţa metal/electrolit de către ionii $Fe^{2+}$ fiind împiedicată de concentraţia mare de electroni de la suprafaţa metalului. Deasupra acestei linii există domeniul în care fierul se corodează. Dacă însă, în urma unei polarizări anodice sau în urma coroziunii naturale electrolitul sărăceşte puternic în ioni $H^+$, $p$H-ul poate să crească la valori ce situează metalul în zona pasivă; fierul nu se dizolvă deloc la $p$H-uri cuprinse între 9 şi 13, graţie filmului de $Fe(OH)_2$ sau de $Fe_2O_3$ ce se formează pe suprafaţa lui. Depăşind anumite valori ale $p$H-ului şi ale potenţialului, starea pasivă poate să dispară, oxidul dizolvîndu-se oxidativ sub formă de ferat. (v. şi *Diagrama Pourbaix*)

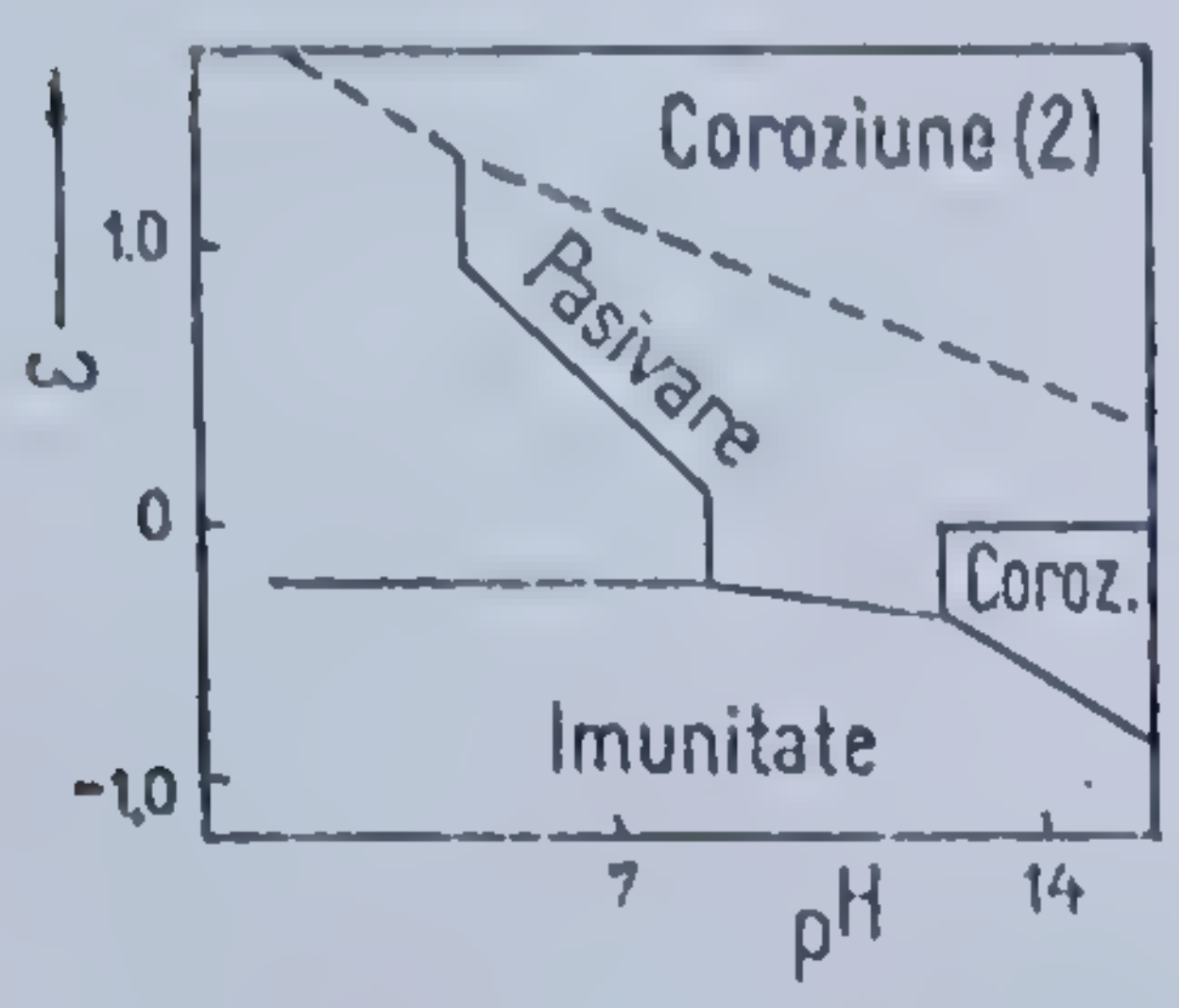


Fig. 2. Delimitarea domeniilor de stabilitate, coroziune, pasivare ale fierului.

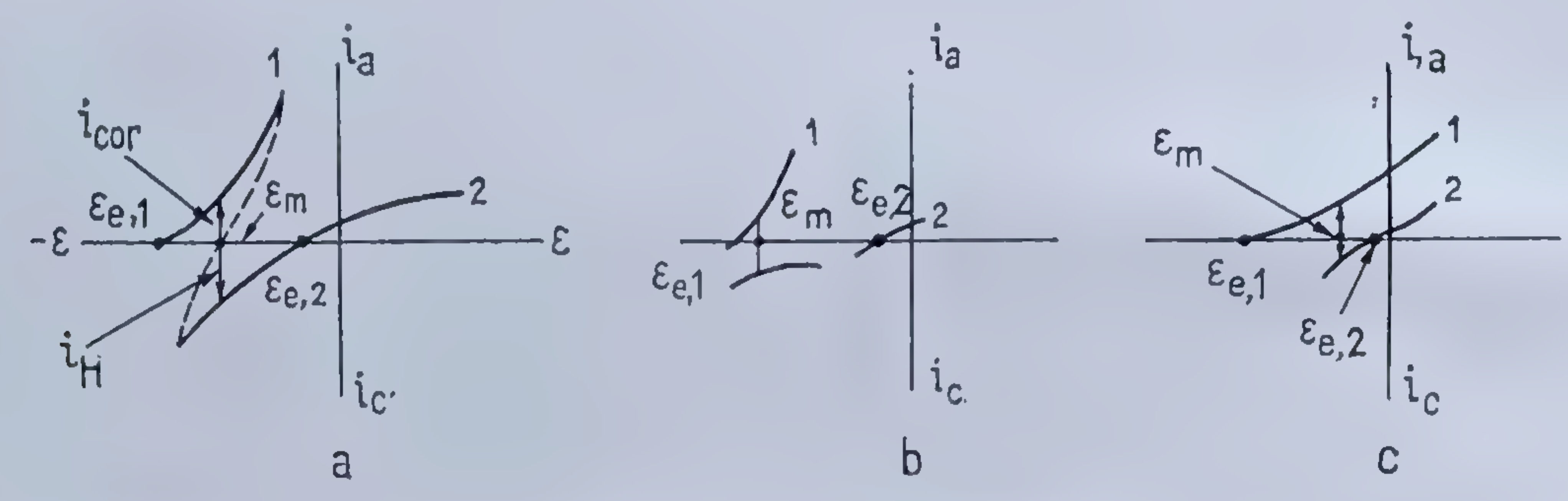


Fig. 3. Formarea potenţialului mixt.

*Potenţiale mixte*. S-a menţionat că fenomenul de coroziune constă din două procese contrare, unul anodic şi altul catodic, care se desfăşoară simultan pe aceeaşi suprafaţă metalică. Alături de reacţia de oxidare are loc şi una din reacţiile de reducere. Fiind echipotenţială, suprafaţa metalului este sediul celor două genuri de reacţii la o valoare comună a potenţialului, numit potenţial mixt. Formarea lui este ilustrată în fig. 3,*a*. Prin compunerea curbelor de polarizare *1* şi *2*, corespunzătoare oxidării unui metal activ (bazic) şi, respectiv, descărcării hidrogenului, se obţine curba rezultantă trasată punctat. Potenţialul staţionar, la care curentul caracteristic coroziunii (oxidării), $i_{cor}$, este echilibrat de curentul caracteristic descărcării (reducerii) hidrogenului, $i_H$, este tocmai potenţialul mixt $\varepsilon_m$, definit pentru densitate de curent netă nulă $[i(\varepsilon_m) = 0]$. $\varepsilon_m$ se situează între potenţialele de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ şi $\varepsilon_{e,2}$, poziţia sa relativă depinzînd de formele celor două curbe de polarizare parţiale *1* şi *2* şi caracterizînd controlul mixt, catodic şi anodic, al coroziunii (v. şi fig. 3, *b* şi *c*). Potenţialul mixt, ca şi curbele de polarizare sînt puternic dependente de proprietăţile suprafeţei, în timp ce potenţialele de echilibru sînt în principal independente de starea suprafeţei, iar la sistemele redox chiar de natura metalului (inert). De aceea, potenţialele mixte, ca şi curbele de polarizare sînt deseori greu reproductibile. Potenţialul mixt, la care se desfăşoară simultan cele două procese este separat de potenţialele de echilibru $\varepsilon_{e,1}$ şi $\varepsilon_{e,2}$ prin două supratensiuni, $\eta_1$ şi, respectiv, $\eta_2$:

$$\eta_1 = \varepsilon_m - \varepsilon_{e,1} \quad \text{(anodică)} \tag{16}$$

$$\eta_2 = \varepsilon_m - \varepsilon_{e,2} \quad \text{(catodică)} \tag{17}$$

*Coroziunea pe suprafeţe omogene*. Suprafeţele chimic şi fizic omogene constituie un caz limită foarte rar întîlnit în practică. Mult mai comune sînt suprafeţele neomogene, a căror coroziune se explică uşor prin formarea pilelor locale. Se consideră o suprafaţă omogenă din punct de vedere fizic şi chimic şi se acceptă ca proces depolarizant (catodic) descărcarea ionilor $H^+$. Viteza de coroziune pe asemenea suprafeţe este măsurată, în circuit deschis, de densitatea de curent $i_{cor}$, compensată de densitatea de curent a reacţiei de descărcare a hidrogenului, $i_H$. Însă coroziunea şi deci formarea unui potenţial mixt, nu poate avea loc dacă metalul este mai puţin activ şi are un potenţial $\varepsilon_{e,M}$ mai pozitiv decît $\varepsilon_{e,H}$. De aceea metalele avînd potenţialele normale superioare lui 0 nu se pot dizolva nici în cei mai puternici acizi hidrogenaţi. Influenţa $p$H-ului asupra poziţiei curbelor de polarizare şi deci asupra coroziunii unui metal activ ($\varepsilon_{e,M} < 0$), cu degajare paralelă de hidrogen, este redată, calitativ, în fig. 4. Se observă că, din cauza deplasării curbelor de polarizare a procesului $2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2$, coroziunea este în general retrogradată atunci cînd $p$H-ul creşte; formarea de hidroxo-complecşi poate exalta coroziunea. În prezenţa unor oxidanţi cum sînt $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$, $Fe^{3+}$, $HNO_3$, $O_2$ dizolvat etc. devine posibilă şi coroziunea unor metale mai nobile, pentru care potenţialul $\varepsilon_{e,M} > 0$. C.m. cu reducerea paralelă a oxigenului este reprezentată în fig. 5; ea este transpozabilă oricărui sistem redox. Aşa cum se remarcă din figură, o creştere a concentraţiei de oxidant măreşte viteza coroziunii ($i''_{cor} > i'_{cor}$). De exemplu, acidul $HNO_3$ dizolvă Cu şi Ag nu datorită proprietăţilor sale acide, ci datorită valorii mari a potenţialului redox. Nu trebuie neglijat nici efectul unor generatori de complecşi ai ionului metalic eventual prezenţi în electrolit. Prezenţa unor asemenea

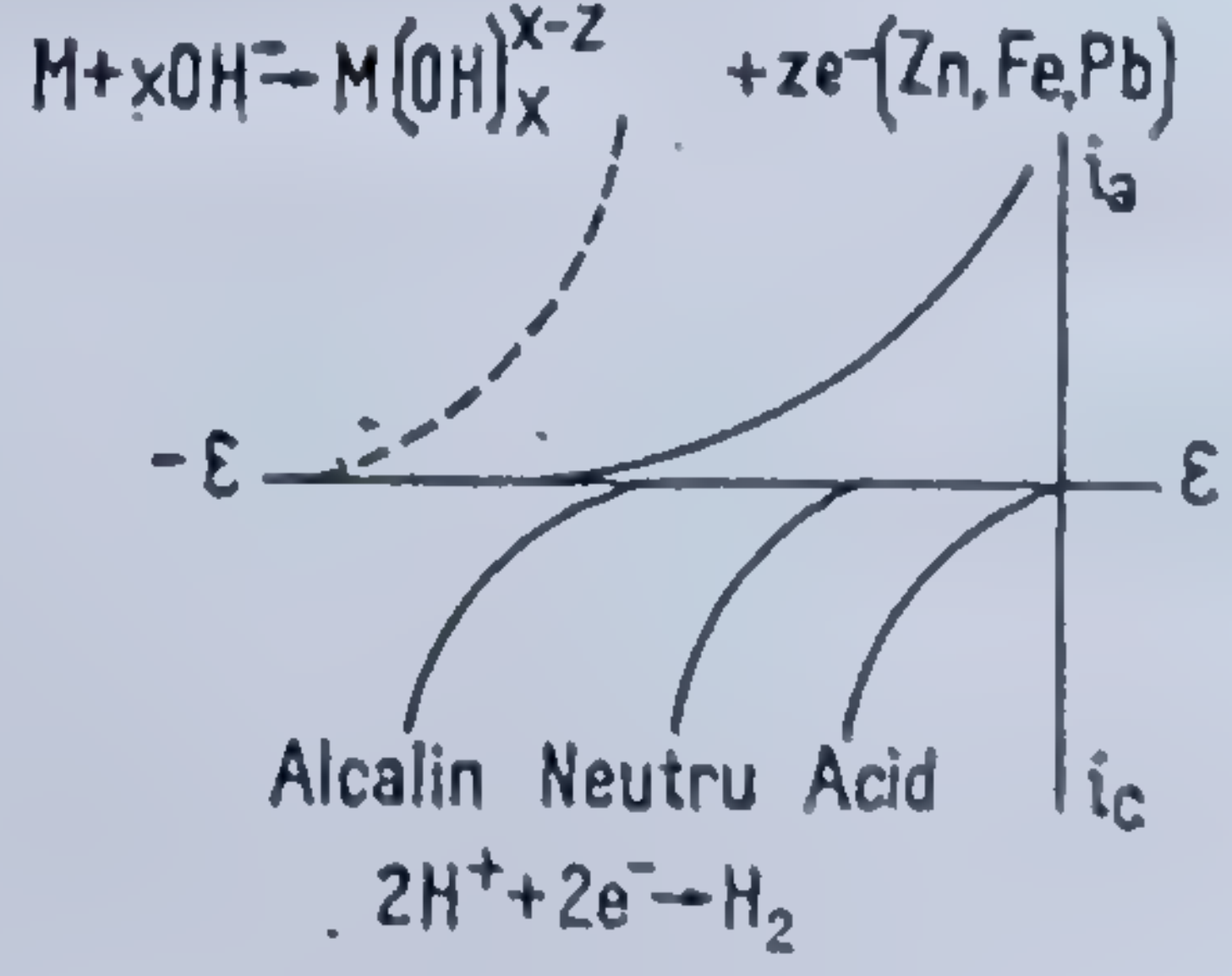


Fig. 4. Influenţa $p$H-ului asupra coroziunii.

substanţe reduce mult concentraţia de echilibru a ionilor $M^{e+}$ şi, în consecinţă, va deplasa sensibil şi curbele de polarizare corespunzătoare procesului de oxidare $M \rightarrow M^{z+}$. Fig. 4 şi 6 ilustrează acest fapt în cazul hidroxocomplecşilor şi, respectiv, al cianocomplecşilor în soluţie puternic alcalină ($p$H ≈ 11). Poziţiile relative ale curbelor de polarizare deplasate depind de valorile constantelor de formare: Cu se va dizolva foarte încet în absenţa oxigenului ($i'_{cor}$); Au se dizolvă cu viteză apreciabilă ($i''_{cor}$) în prezenţa oxigenului, procesul servind la elaborarea industrială a metalului; la Ag, în ciuda potenţialului său mai negativ decît al Au, prezenţa ionilor $CN^-$ inversează poziţia relativă a curbelor de polarizare şi metalul nu se dizolvă ($i'''_{cor} \simeq 0$). Toate acestea au loc din cauza constantelor de formare net diferite pentru cianocomplecşii de Au şi Ag; cel dintîi este mult mai puţin disociat (fig. 6). Efectul favorizant al formării de ioni complecşi solubili asupra coroziunii se poate ilustra la dizolvarea aurului în apă regală: deşi potenţialul redox al acesteia este mai negativ decît potenţialul redox al $HNO_3$ şi, în consecinţă, apa regală este un oxidant mai slab decît $HNO_3$, solubilizarea în amestecul [$3HCl + HNO_3$] are loc graţie formării clorocomplexului auric solubil $H[AuCl_4]$. Viteza **c.m.** mai este influenţată, în cazul cînd metalele sînt aliate, şi de natura partenerilor de aliaj. De exemplu, curbele de polarizare şi dizolvarea în mediu alcalin a amalgamelor de metale alcaline se găsesc deplasate spre valori mai pozitive în comparaţie cu curbele de polarizare ale metalelor pure; amalgamele se dizolvă foarte greu, pe cînd metalele pure, cu vehemenţă.

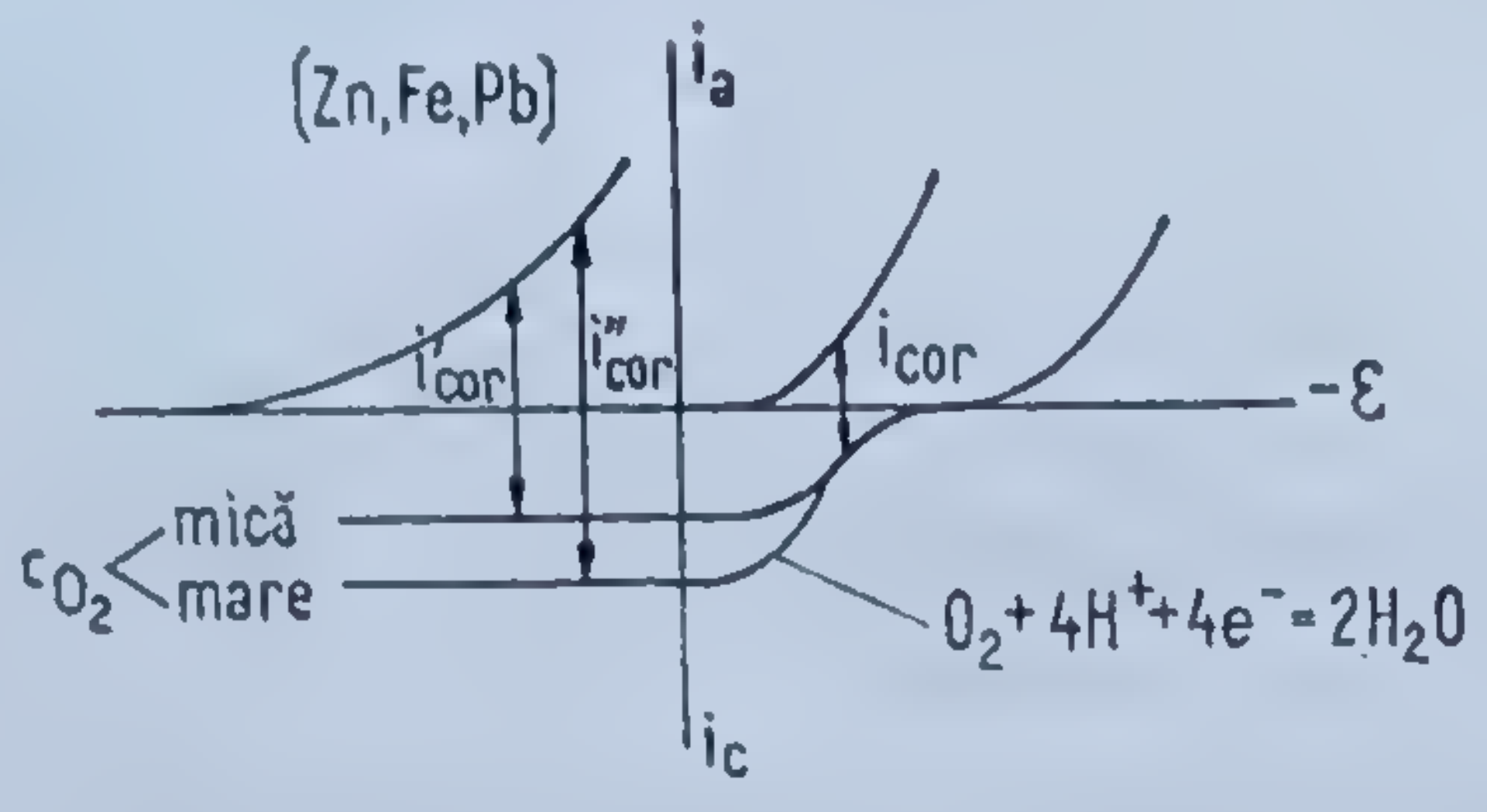


Fig. 5. Coroziunea metalelor cu reducere paralelă a oxigenului.

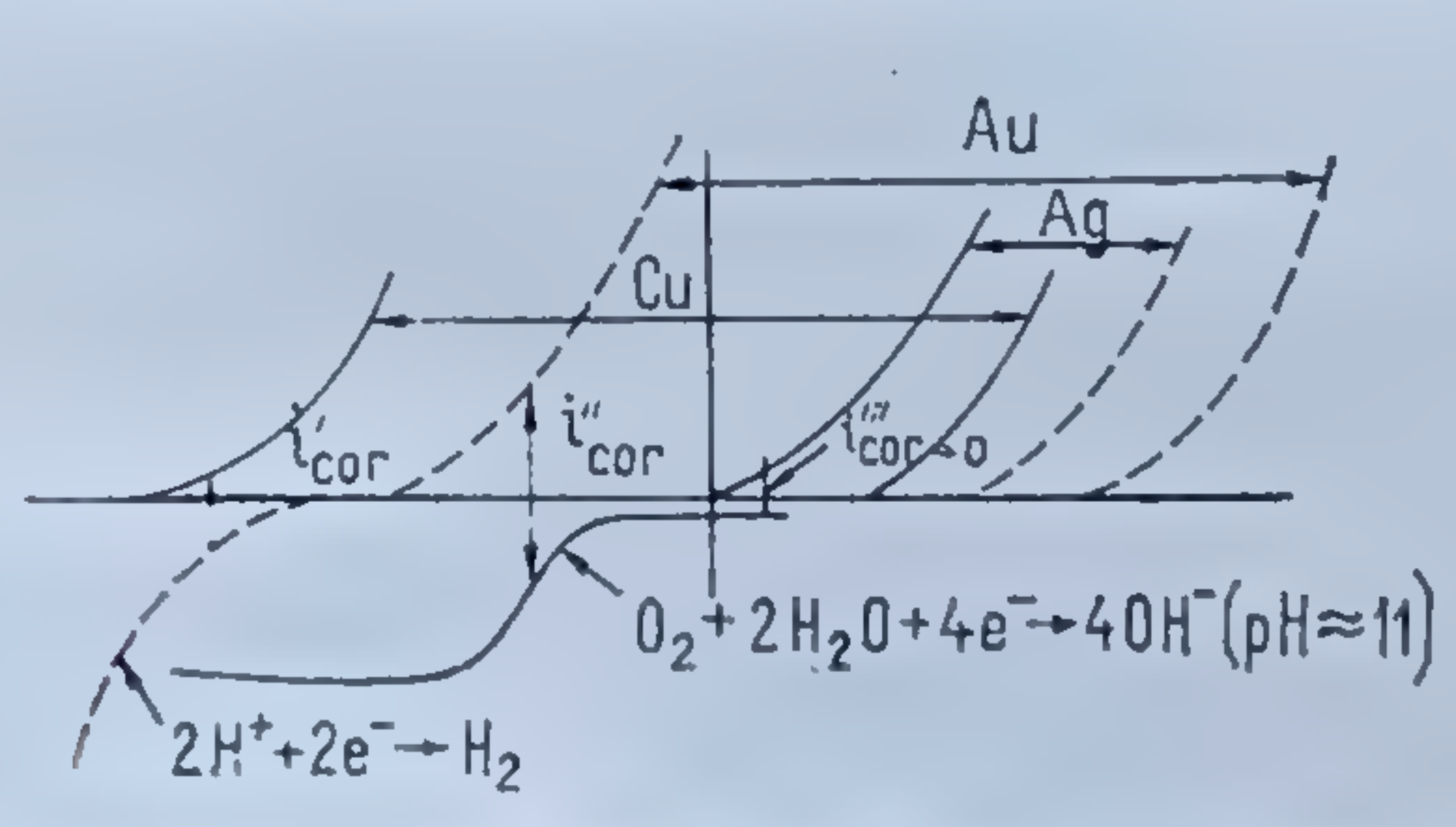


Fig. 6. Coroziunea în prezenţa unor ioni generatori de complecşi:

$Au \rightarrow Au^+ + e^-, \varepsilon^\circ = 1{,}68$ V/EHN
$Au + 2\,CN^- \rightarrow Au(CN)^- + e^-, \varepsilon^\circ = -0{,}60$ V/EHN
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-, \varepsilon^\circ = 0{,}8$ V/EHN
$Ag + 2\,CN^- \rightarrow Ag(CHN)_2^- + e^-, \varepsilon^\circ = -0{,}29$ V/EHN
$Ag + CN^- \rightarrow AgCN + e^-, \varepsilon^\circ = -0{,}04$ V/EHN
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-, \varepsilon^\circ = 0{,}34$ V/EHN

*Coroziunea pe suprafeţe chimic neomogene. Curenţi locali.* Impurităţile prezente pe suprafaţa metalului cauzează formarea unor pile, între polii cărora se scurge un curent local, proporţional cu viteza de coroziune a metalului bazic şi cea de degajare a hidrogenului, dacă depolarizarea se face prin ioni $H^+$. Fiecărei zone unde se formează pilele locale îi corespunde o diagramă de genul celor reprezentate în fig. 3, *a*, *b* sau *c*. Se consideră, de exemplu, coroziunea unui metal activ cum ar fi zincul impurificat cu un metal nobil, de exemplu cuprul, în mediu acid, însoţită de degajare de hidrogen. Curenţii locali de pe faţa Zn se înmulţesc cu fracţiunea $q_1$ ($\simeq 1$), iar curenţii locali de pe faţa Cu cu fracţiunea $q_2$ ($\ll 1$). Pentru 1 cm² de suprafaţă, prin faţa Zn se scurge un curent total $i_1 q_1$, iar prin faţa Cu un curent $i_2 q_2$. Curba curent-potenţial $i_1(\varepsilon)$ de pe metalul bazic se compune aditiv din curenţii parţiali corespunzători proceselor de electrod:

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^- \tag{1}$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \tag{3a}$$

Pe suprafaţa metalului mai nobil (Cu), în domeniul potenţialului mixt, $\varepsilon_m$, dizolvarea metalului nu este posibilă din cauza valorii pronunţat pozitive a lui $\varepsilon_{e,Cu}$; pe aceasta nu are loc decît degajarea hidrogenului. Pe suprafaţa de metal bazic se formează potenţialul mixt $\varepsilon_{m,1}$ (fig. 7), iar pe suprafaţa de metal mai nobil, potenţialul de echilibru $\varepsilon_{e,H_2}$. Dar, deoarece ambele metale se găsesc în contact, ele trebuie să preia acelaşi potenţial, ceea ce se realizează atunci cînd prin faţa Cu se scurge un curent local catodic $i_{L,c}$ compensat de un curent egal anodic $i_{L,a}$ de pe suprafaţa Zn, în absenţa vreunui curent exterior. Astfel se formează un potenţial mixt final, $\varepsilon_m$, la care:

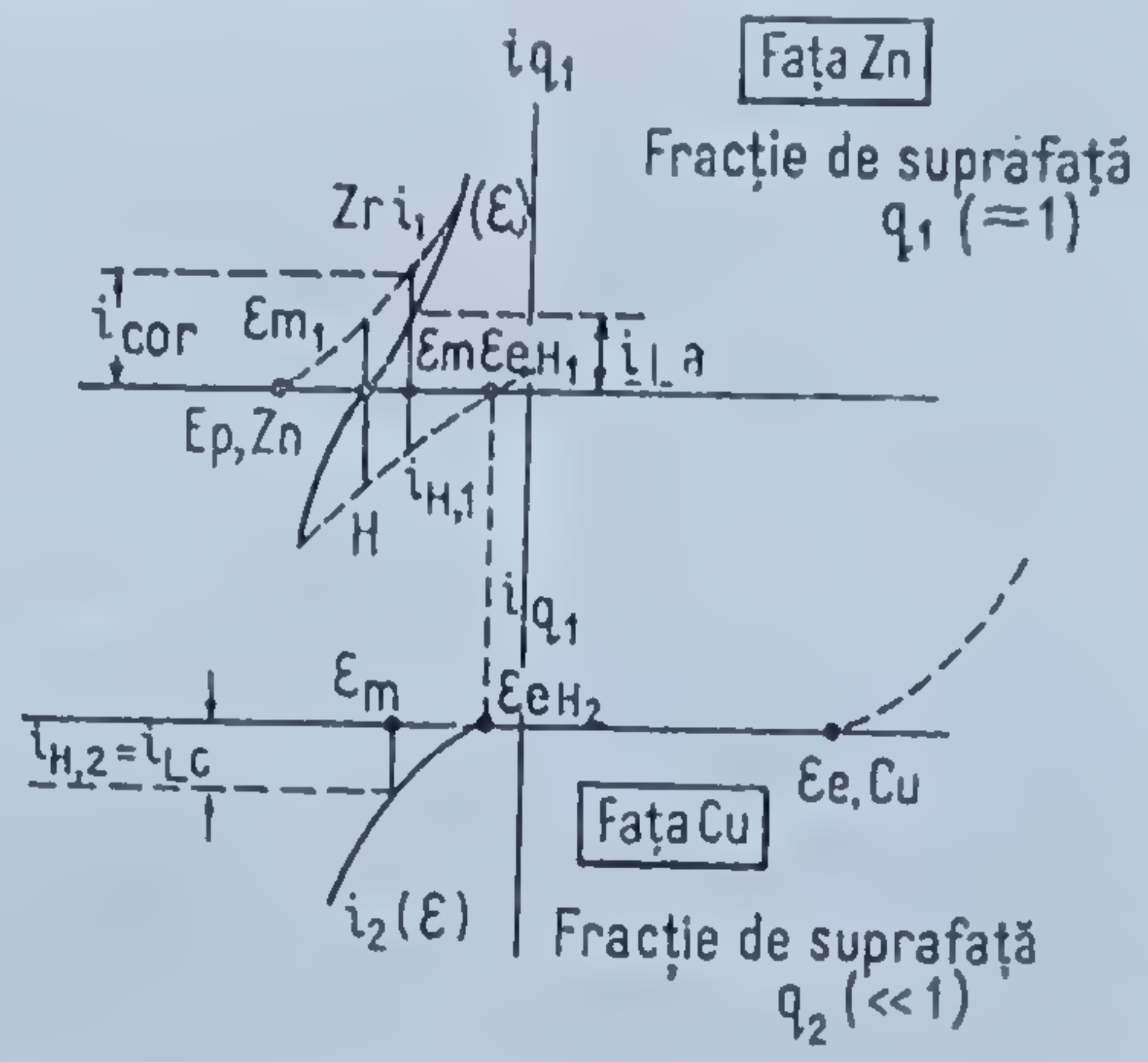


Fig. 7. Coroziunea pe suprafeţe chimic neomogene. Curenţi locali.

$$i_{L,a} = |i_{L,c}| = i_L.$$

Curentul se scurge prin electrolit de la metalul mai activ, Zn, spre cel mai nobil, Cu (fig. 8). Teoria curenţilor locali (sau a pilelor locale) nu este o teorie independentă. Ea are nevoie de completări, apelînd la reprezentările curent-potenţial, la noţiunea de potenţial mixt ş.a. Discuţia formării pilelor locale (fig. 7 şi 8) şi a potenţialelor mixte duce la concluzia că degajarea hidrogenului şi deci formarea curenţilor locali nu are loc numai pe suprafaţa nobilă (Cu), ci, adeseori, şi pe suprafaţa activă (Zn), care suferă coroziune. Pe care din ele procesul este preponderent, constituie o problemă de importanţă secundară; aceasta depinde de curbele curent local-potenţial combinate cu fracţiunile de suprafaţă $q_1$ şi $q_2$. În cazul discutat în fig. 7 curenţii locali determinau o creştere a coroziunii de la $i_{cor}(\varepsilon_{m,1})$ la $i_{cor}(\varepsilon_m)$. În acest mod se elucidează faptul constatat că viteza de coroziune se micşorează atunci cînd creşte gradul de puritate al zincului. Dar şi cel mai pur zinc manifestă o viteză de dizolvare destul de importantă în acizi, ceea ce nu se poate explica decît pe baza formării potenţialului mixt, fără a face apel la pilele locale. Mecanismul de funcţionare al pilelor locale (de coroziune) se poate ilustra cu ajutorul fig. 9. Procesul de dizolvare electrochimică a metalului se poate descompune în următoarele etape: un proces anodic constînd din trecerea ionilor metalului care se corodează în soluție, solvatarea lor și concomitenta eliberare de electroni:

$$M + nH_2O \rightarrow M^{z+} \cdot nH_2O + ze^- ; \tag{18}$$

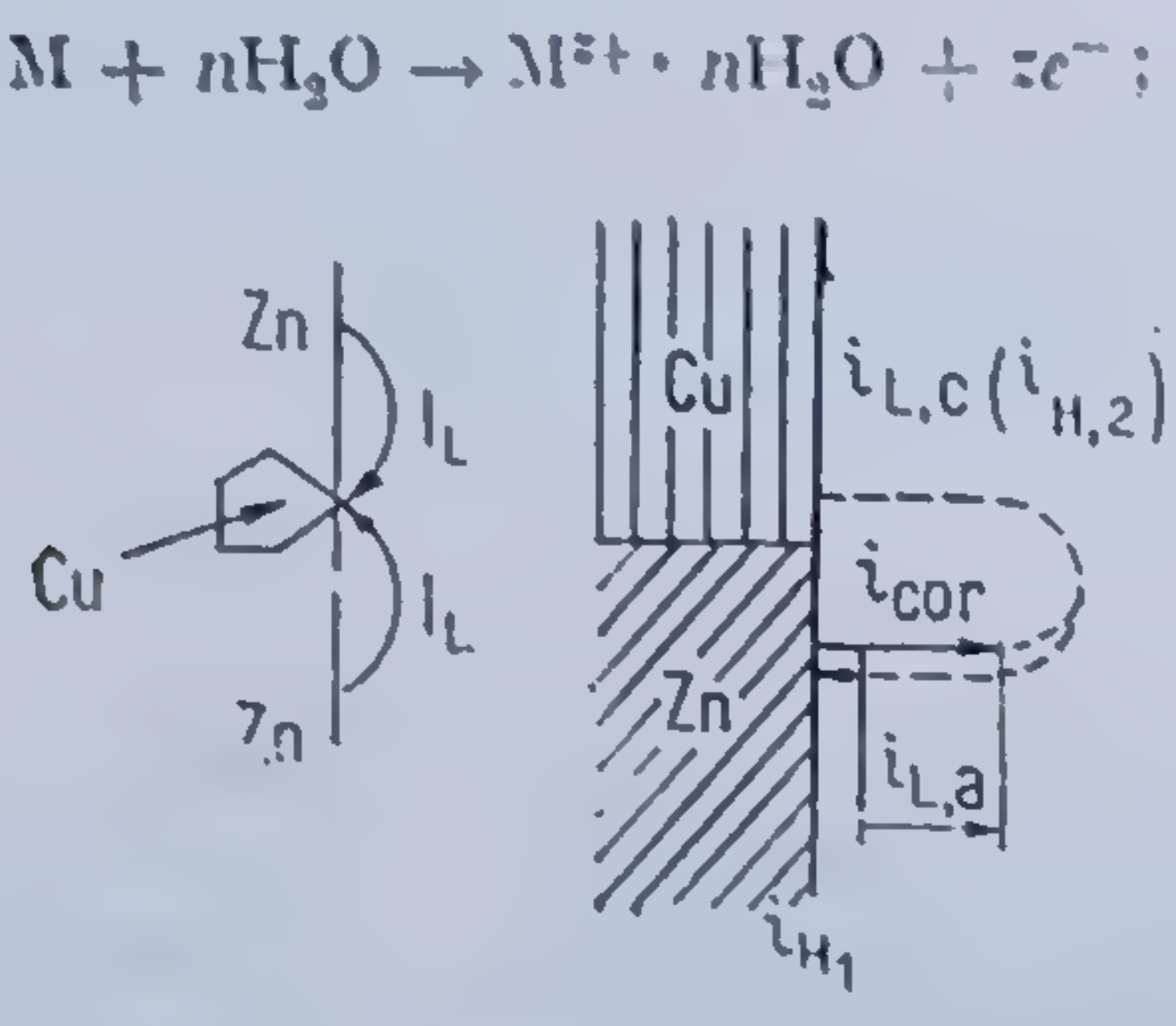


Fig. 8. Circulația curentului într-o pilă locală.

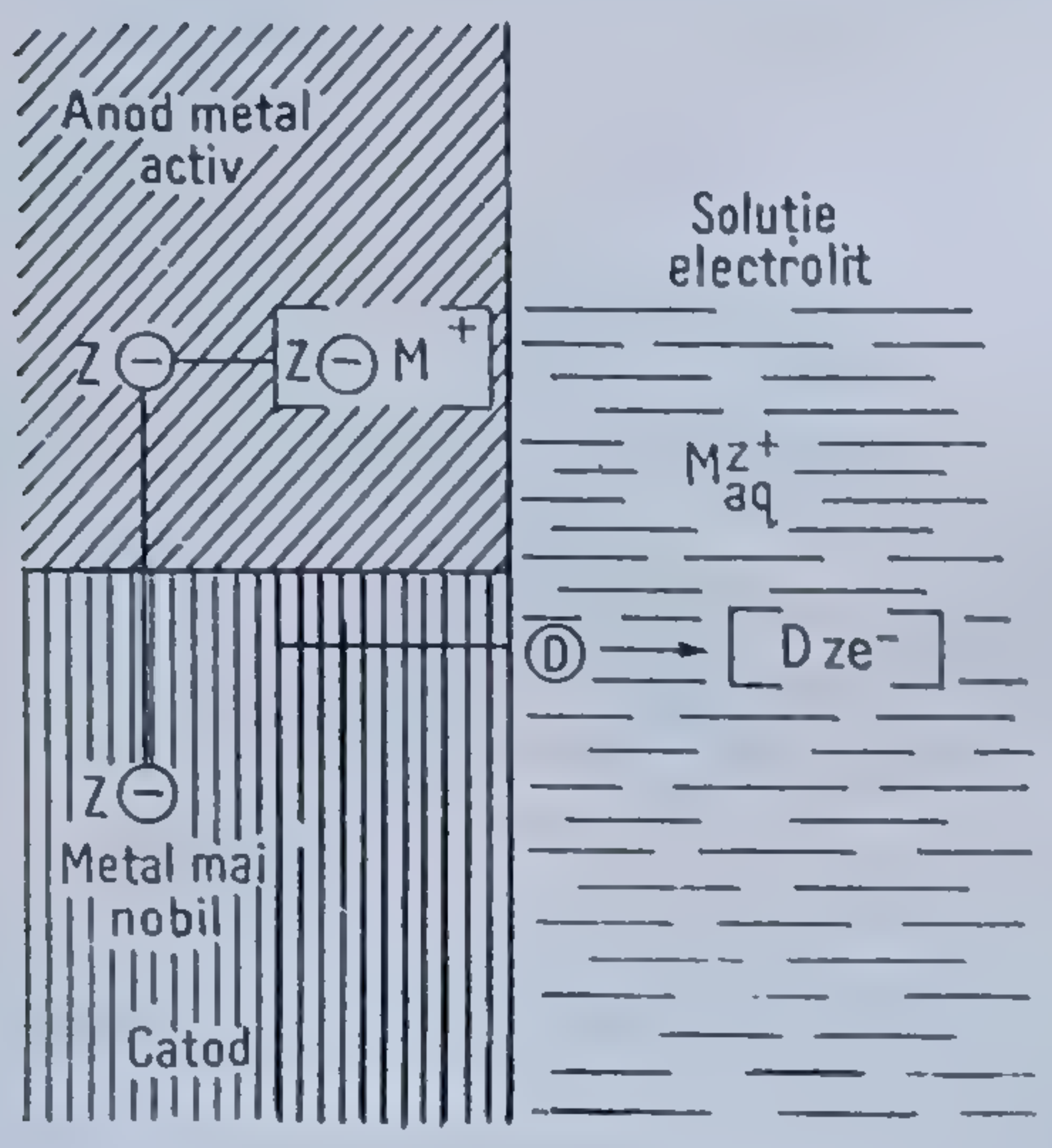


Fig. 9. Funcționarea unei pile locale.

un proces ohmic, constînd din migrarea electronilor eliberați pe metal din zona anodică spre cea catodică și a ionilor $M^{z+}_{aq}$ în electrolit; și un proces catodic, în care electronii eliberați sînt asimilați de către depolarizantul D, existent în soluție. Depolarizanții din procesul de coroziune se pot grupa în două mari clase: ionii $H^+$, ionii metalici de valență superioară ($Fe^{3+}$, $Ce^{4+}$ etc.) și unii anioni capabili să accepte electroni fără a intra în reacție, pentru a da combinații cu metalele (1); oxigenul și combinațiile capabile să elibereze oxigen molecular și halogenii (2). Substanțele din prima clasă pot funcționa exclusiv ca depolarizanți electrochimici, pe cînd cele din a doua categorie pot fi depolarizanți electrochimici, dar pot reacționa și chimic cu metalul, formînd oxizi sau halogenuri care pot influența considerabil mecanismul coroziunii. *Diagrame Edeleanu-Evans.* Primele curbe de polarizare în coordonate semilogaritmice au fost publicate de C. Edeleanu, într-un articol apărut în *J. Iron* Steel *Inst.*, 188, 122, 1958, cu doi ani înainte de apariția lucrării lui V. R. Evans, intitulată *Corrosion and oxidation of metals*, Pergamon Press, New York, 1960, în care acesta, de fapt, reia reprezentarea *ε/lg i*. Faptul este menționat și de E. Mattsson, în articolul *Corrosion, The Future*, apărut în monografia intitulată *Electrochemistry* și editată de H. Bloom și F. Gutmann, la Plenum Press, New York — London, 1977, p. 239. Restaurînd astfel prioritatea românească și recunoscînd și meritele lui Evans în răspîndirea lor, aceste diagrame vor fi numite Edeleanu-Evans. Relația potențial-curent la coroziunea electrochimică poate fi mai sugestiv redată cu ajutorul diagramelor Edeleanu-Evans, obținute prin suprapunerea ramurilor catodice din cadranele *3* sau *4* peste cele anodice din cadranele *1* și *2* ale diagramelor din fig. 3 și 7. Curbele care se obțin sînt trasate într-un sistem de coordonate semilogaritmice ($\varepsilon$/lg $i$), unde prelungirea zonelor liniare ale ramurilor anodică și catodică permite determinarea potențialului de coroziune $\varepsilon_{cor}$ (= $\varepsilon_m$) și a densității de curent de coroziune (fig. 10). Pentru a face aplicabile aceste diagrame și pentru atacul local, cînd suprafețele anodică și catodică sînt diferite, în loc de lg, $i$ se reprezintă $I$ (intensitatea de curent $I$ sau $i$ se reprezintă modular). Pe diagramă s-au figurat și punctele care definesc potențialele de echilibru și densitățile curenților de schimb $i_{0,M}$ și $i_{0,H}$ corespunzătoare echilibrelor de ionizare a metalului și a hidrogenului. În cele ce urmează, diagramele Edeleanu-Evans vor cuprinde $\varepsilon_{cor}$ și lg $i_{cor}$ și potențialele de echilibru $\varepsilon_{e,M}$ și $\varepsilon_{e,H}$. Valoarea densității curentului sau a curentului de coroziune depinde de rezistența ohmică a electrolitului, de natura metalelor care alcătuiesc cuplul electrochimic al pilei locale, de supratensiunile electrozilor și de alți factori. Astfel, valoarea maximă a curentului de coroziune, așa cum reiese din fig. 10, nu poate fi atinsă decît atunci cînd rezistența ohmică $R$ a mediului corosiv este nulă sau neglijabilă. Dacă $R \neq 0$, viteza de coroziune este mai mică și scade cu creșterea lui $R$ (fig. 11). Căderea de tensiune ohmică aferentă se calculează cu relația:

$$\Delta E_\Omega = RI_{cor} \tag{19}$$

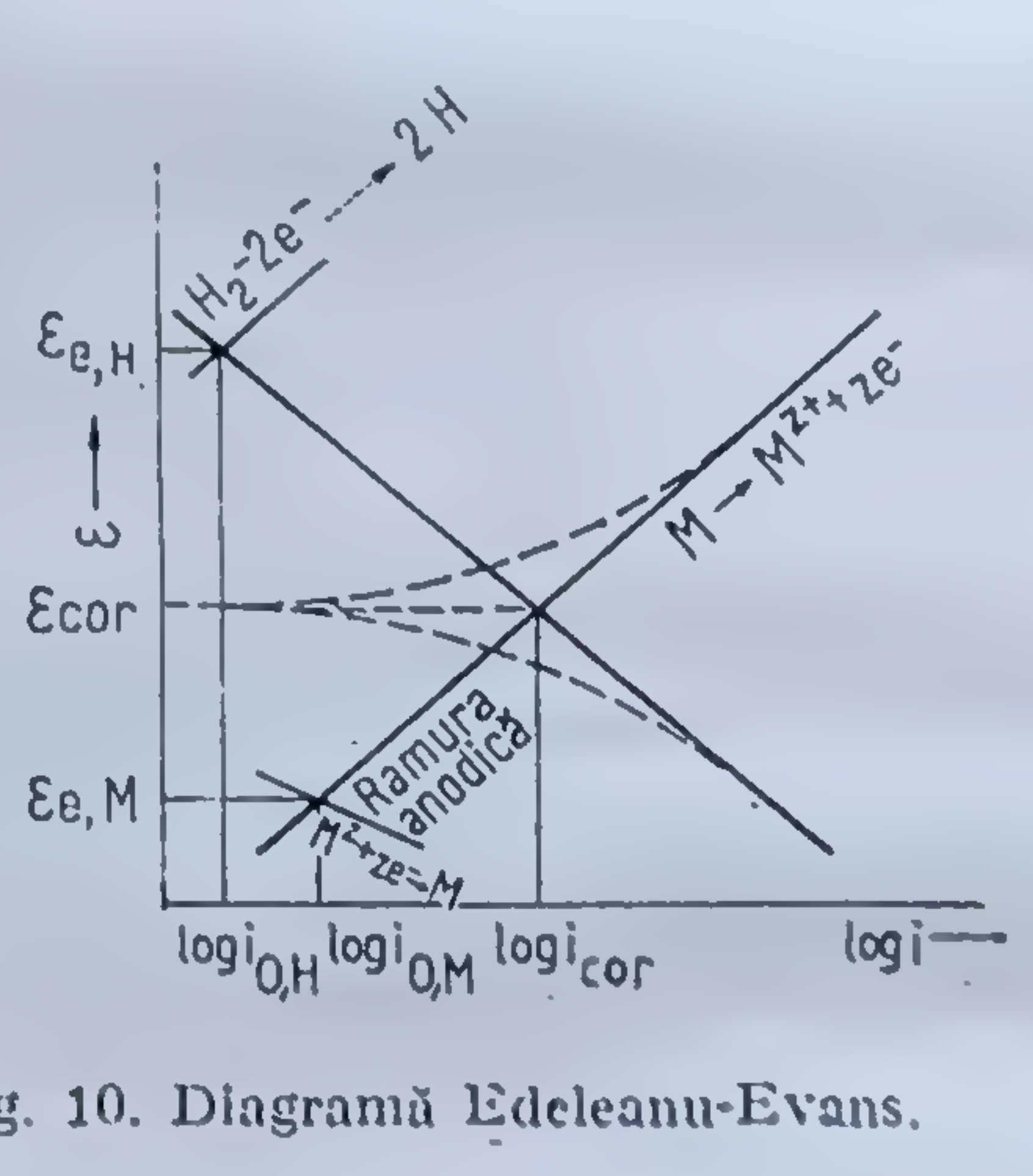


Fig. 10. Diagramă Edeleanu-Evans.

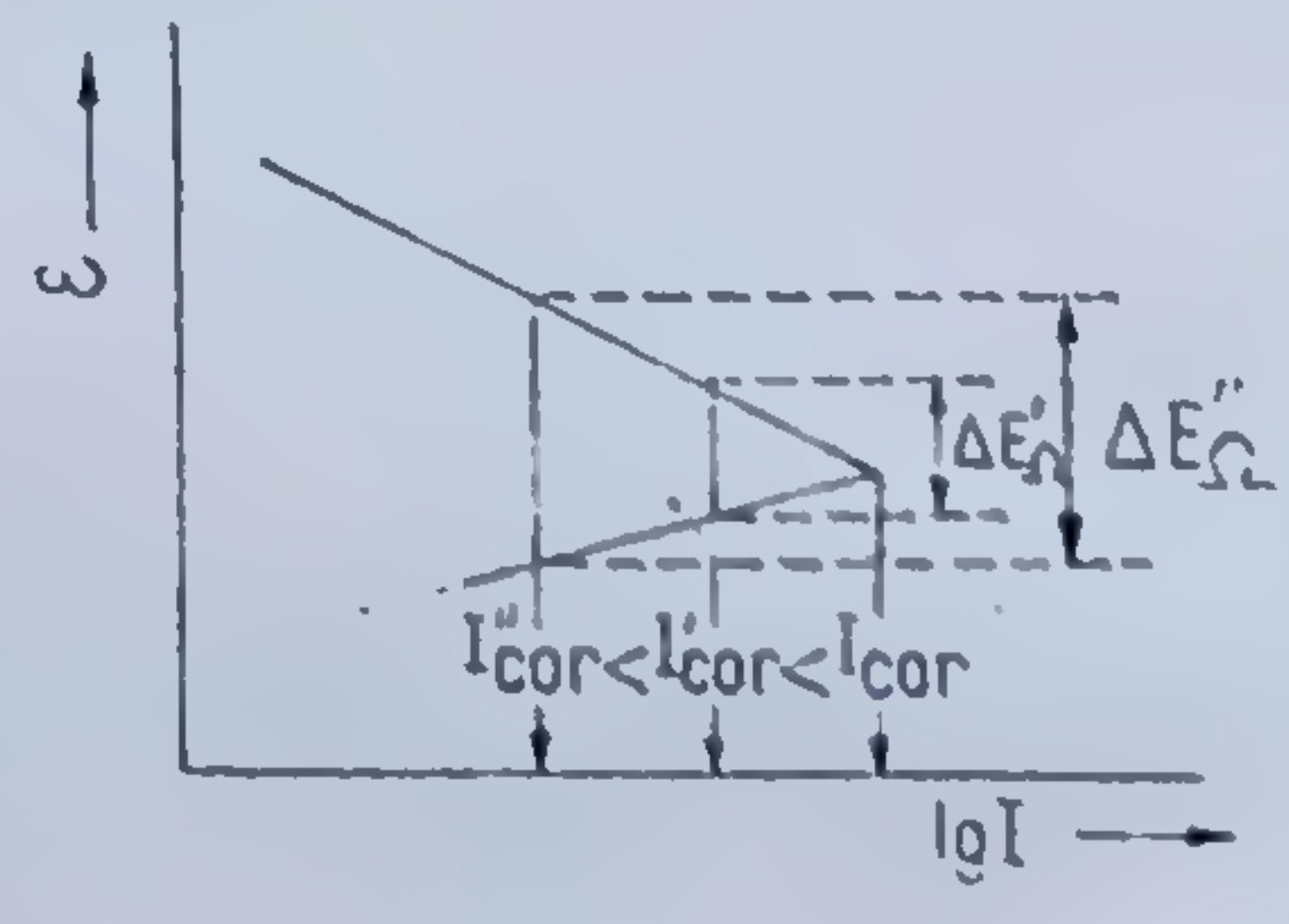


Fig. 11. Scăderea vitezei de coroziune cu creșterea rezistenței ohmice a electrolitului.

Viteza coroziunii scade pe măsură ce potențialele de echilibru ale anodului și catodului se apropie, dacă rezistența ohmică a electrolitului rămîne aceeași (fig. 12). Fig. 13 ilustrează modul în care viteza coroziunii este influențată de modificarea suprapotențialului la anodul și la catodul pilei locale. Suprapotențialele cresc atunci cînd în sistem apar compuși care încetinesc sau împiedică reacțiile de electrod sau cînd suprafețele anodică și catodică se micșorează.

*Evaluarea vitezei și a potențialului de coroziune.* Pentru efectuarea calculului se pornește de la presupunerea că sistemul

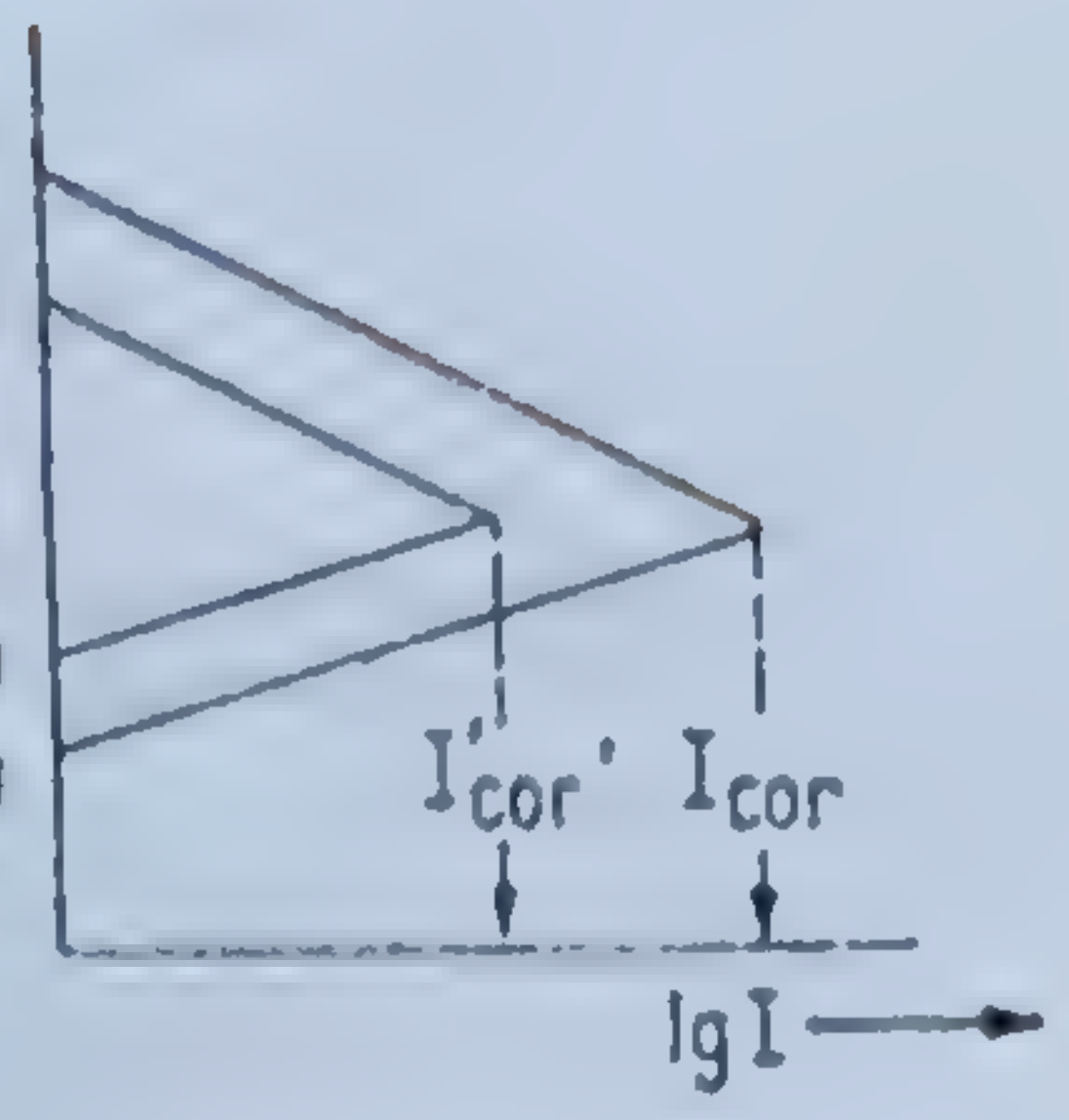


Fig. 12. Scăderea vitezei de coroziune cu apropierea potențialelor $\varepsilon_{e,a}$ și $\varepsilon_{e,c}$.

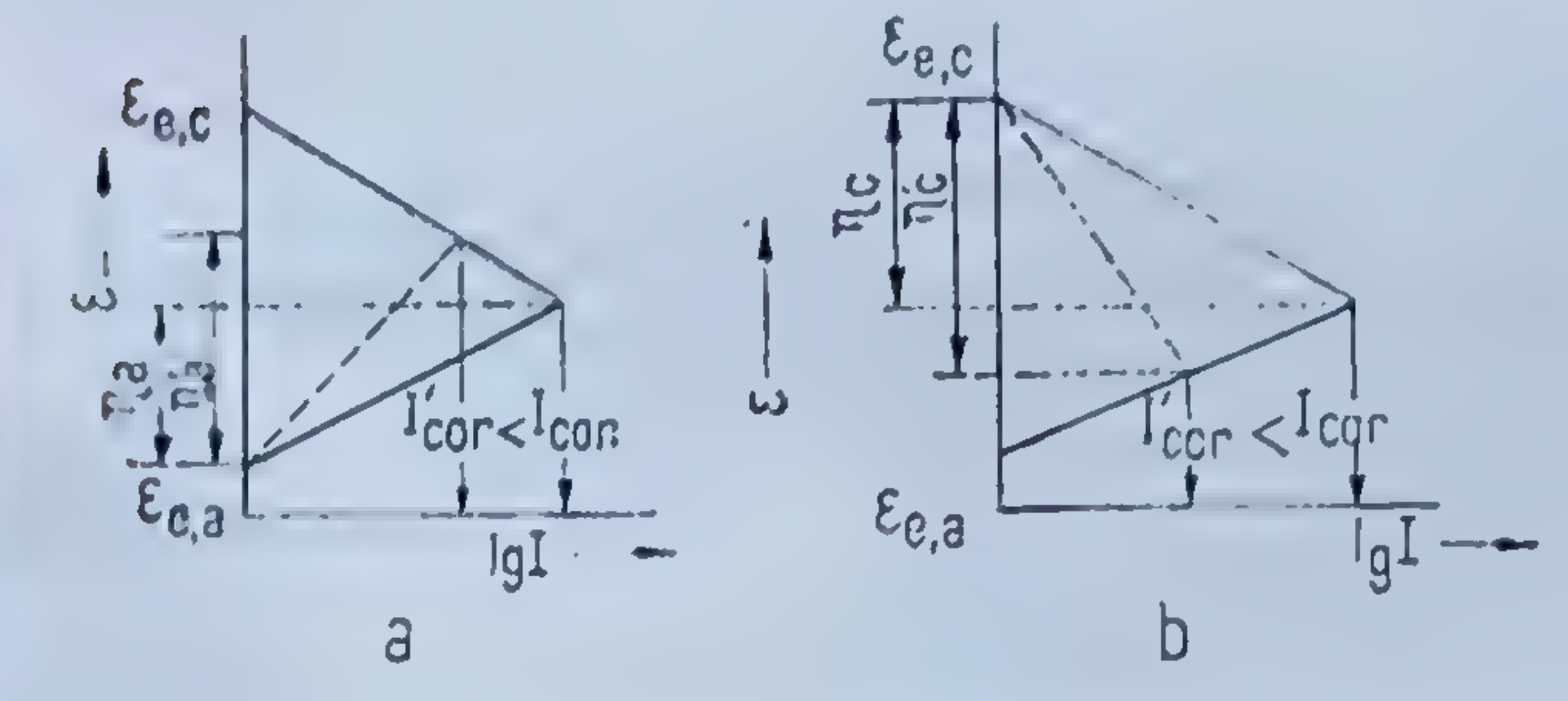


Fig. 13. Influența suprapotențialului asupra vitezei de coroziune.

corosiv constituie o pilă galvanică și că între FEM, $E$, și tensiunea la borne $E_B$ ale acesteia se poate scrie relația:

$$E_B = E - \Delta\eta - RI_{cor} \tag{20}$$

unde: $\Delta\eta$ ($= \eta_a + \eta_c$) reprezintă supratensiunea globală în pilă, iar $RI_{cor}$ căderea ohmică de tensiune, corespunzătoare intensității curentului de coroziune, $I_{cor}$. Dacă se acceptă controlul transferului de sarcină pentru ambele reacții de electrod, și se folosește relația Butler-Volmer (v. *Cinetică de electrod*) pentru exprimarea suprapotențialelor $\eta_a$ și $\eta_c$, se folosește

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a\mathcal{F}}\ln i_a/i_{0,a} \tag{21}$$

și

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c\mathcal{F}}\ln i_c/i_{0,c} \tag{22}$$

unde: $\alpha_a$ și $\alpha_c$ sînt coeficienții de transfer efectivi (măsurabili experimental) pentru reacțiile anodică și, respectiv, catodică; $i_c$ și $i_a$ — densitățile de curent în sens catodic și, respectiv, anodic; $i_{0,c}$ și $i_{0,a}$ — densitățile de curent de schimb corespunzătoare, iar $\mathcal{F}$ numărul lui Faraday. Din motive grafice, parametrii corespunzători reacțiilor în sens catodic vor purta indicele $c$, iar cele în sens anodic, indicele $a$, în locul săgeților → și ←. Pentru cazul coroziunii unei piese metalice, unde distanța ce separă zonele celor două reacții este mică, se poate face aproximația $R = 0$; în caz contrar, $R$ trebuie introdus în calcul. Dacă se mai ia în considerare că pila galvanică de coroziune este scurtcircuitată, deci $E_B = 0$, și că $i_a = i_c = i_{cor}$ relația (20) devine:

$$0 = E - \frac{RT}{\alpha_a\mathcal{F}}\ln\frac{i_{cor}}{i_{0,a}} - \frac{RT}{\alpha_c\mathcal{F}}\ln\frac{i_{cor}}{i_{0,c}} \tag{23}$$

Relația poate fi rearanjată în felul următor:

$$\frac{\mathcal{F}E}{RT} = \frac{1}{\alpha_a}\ln\frac{i_{cor}}{i_{0,a}} + \frac{1}{\alpha_c}\ln\frac{i_{cor}}{i_{0,c}} \tag{24}$$

iar după gruparea termenilor logaritmici

$$\ln\frac{i_{cor}^{(1/\alpha_a+1/\alpha_c)}}{i_{0,a}^{1/\alpha_a}\, i_{0,c}^{1/\alpha_c}} = \frac{\mathcal{F}E}{RT}, \tag{25}$$

sau:

$$\frac{i_{cor}^{(\alpha_a+\alpha_c)/\alpha_a\alpha_c}}{i_{0,a}^{1/\alpha_a}\, i_{0,c}^{1/\alpha_c}} = \exp(\mathcal{F}E/RT) \tag{26}$$

de unde, viteza de coroziune se găsește:

$$i_{cor} = [i_{0,a}^{1/\alpha_a}\; i_{0,c}^{1/\alpha_c}\exp(\mathcal{F}E/RT)]\;\frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c} \tag{27}$$

sau

$$i_{cor} = i_{0,c}^{\alpha_c/(\alpha_a+\alpha_c)}\cdot i_{0,c}^{\alpha_a(\alpha_a+\alpha_c)}\;\frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c}\exp(\mathcal{F}E/RT)] \tag{28}$$

Se observă că, alături de $E$, parametru termodinamic, coroziunea este determinată de $\alpha_a$, $\alpha_c$, $i_{0,a}$ și $i_{0,c}$, mărimi avînd caracter pur cinetic. Se consideră coroziunea zincului și se presupune că $\alpha_a = \alpha_c = 0{,}5$. Cea mai mare valoare practică a FEM, $E$, poate fi de cca 1,5 V, dacă depolarizarea catodică se face prin reducerea oxigenului. Aplicînd ecuația (28), se poate calcula, de exemplu, variația densității de curent de coroziune $\Delta i_{cor}$ ce corespunde unei variații $\Delta E$ date; fie $\Delta E = 1$ V. Atunci:

$$\frac{i'_{cor}}{i_{cor}} = \exp\frac{\mathcal{F}\Delta E}{RT}\;\frac{\alpha_a\alpha_c}{\alpha_a+\alpha_c} \tag{29}$$

Înlocuind valorile numerice și logaritmînd, după conversia la logaritmi zecimali se obține:

$$\lg i'_{cor} - \lg i_{cor} = \Delta\lg i_{cor} = \frac{1{,}0}{0{,}06}\cdot\frac{1}{4} \simeq 4 \tag{30}$$

Deci, abaterea cu 1 V a FEM a pilei locale determină o creștere a densității curentului de coroziune de $10^4$ ori. Pentru a ilustra rolul parametrilor cinetici $i_{0,a}$ sau $i_{0,c}$, se poate considera coroziunea zincului tehnic și a zincului amalgamat. Pe cel dintîi, $i_{0,c}$ pentru descărcarea hidrogenului este de cca 1 A/m², iar pe cel din urmă, de-abia de $10^{-6}$—$10^{-8}$ A/m². Considerînd $i_{0,c} = 10^{-8}$ A/m² și că $i_{0,a}$, $\alpha_a$ și $\alpha_c$ sînt aceiași pe zincul tehnic și pe cel amalgamat, raportul:

$$\frac{i_{cor,\,Zn(impur)}}{i_{cor,\,Zn,\,Hg}} = (10^8)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\right)} = 10^4;$$

coroziunea zincului amalgamat se desfășoară mult mai încet decît a zincului impur. De aceea, la fabricarea pilelor Leclanché și a electrozilor de zinc din pilele Zn—Ag sau alte pile, în scopul minimizării autodescărcării, zincul se amalgamează (pe Hg suprapotențialul de descărcare a $H_2$ este foarte mare). Dacă în soluția de electrolit a bateriilor menționate se introduce o sare a unui metal pe care hidrogenul se degajă cu suprapotențial mic (de exemplu, platină, paladiu ș.a.), electrodul de zinc se corodează în mai puțin de o zi. În fig. 14, *a*, *b*, *c* sînt reprezentate influențele exercitate de diverși parametri ce apar în ecuația (27):

a) dacă $(i_{0,c})_2 < (i_{0,c})_1$, $i_{cor,2} < i_{cor,1}$ și $\varepsilon_{cor,2} < \varepsilon_{cor,1}$ (negativare)

b) dacă $(i_{0,a})_2 < (i_{0,a})_1$, $i_{cor,2} < i_{cor,1}$ și $\varepsilon_{cor,2} > \varepsilon_{cor,1}$ (pozitivare)

c) schimbarea mecanismului reacției catodice:

$$\left(\frac{RT}{\alpha_c\mathcal{F}}\right)_2 > \left(\frac{RT}{\alpha_c\mathcal{F}}\right)_1$$

$$i_{cor,2} < i_{cor,1} \text{ și } \varepsilon_{cor,2} < \varepsilon_{cor,1} \quad \text{(negativare)}$$

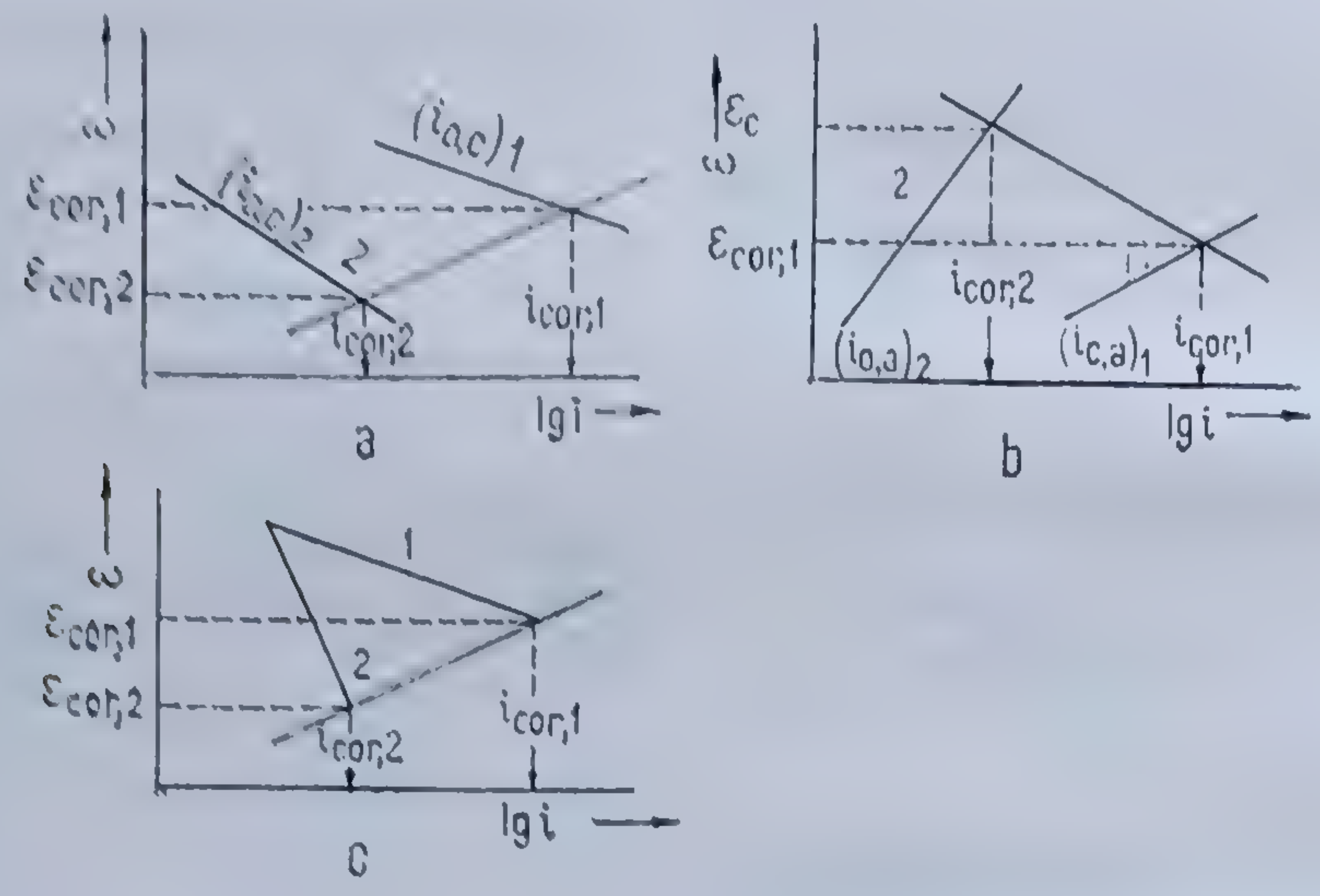


Fig. 14. Influențe determinate de modificarea unor parametri cinetici asupra reacției de coroziune.

Cu ajutorul ecuațiilor (16) și (17) se poate exprima și potențialul de coroziune $\varepsilon_{cor} = (\varepsilon_m)$ dacă suprapotențialul se exprimă cu ajutorul potențialelor de electrod de echilibru și de coroziune:

$$\eta_a = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,a},$$

$$\eta_c = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,c}$$

$$i_{0,a} \exp[(\varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,a})(\alpha_a\mathcal{F}/RT) = i_{0,c} \exp[(\varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,c}) \times$$
$$\times (-\alpha_c\mathcal{F}/RT)] \tag{30}$$

sau, după rearanjare:

$$\varepsilon_{cor} = \frac{RT}{(\alpha_a + \alpha_c)\mathcal{F}} \ln \frac{i_{0,c}}{i_{0,a}} + \frac{\alpha_a}{\alpha_a + \alpha_c} \varepsilon_{e,a} +$$
$$+ \frac{\alpha_c}{\alpha_a + \alpha_c} \varepsilon_{e,c} \tag{31}$$

Rolul densității de curent de schimb este decisiv pentru fixarea potențialului $\varepsilon_{cor}$ și dacă $i_{0,c} \gg i_{0,a}$, $\varepsilon_{cor}$ este apropiat de $\varepsilon_{e,c}$ (coroziunea fiind controlată catodic) și dacă $i_{0,c} \ll i_{0,a}$, $\varepsilon_{cor}$ se apropie de $\varepsilon_{e,a}$ (control anodic); dacă $i_{0,c} \simeq i_{0,a}$, $\varepsilon_{cor}$ este situat între valorile de echilibru $\varepsilon_{e,a}$ și $\varepsilon_{e,c}$ (control mixt). Valabilitatea relației (27) și a celor derivate din aceasta este determinată de satisfacerea următoarelor condiții:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_{cor} - \varepsilon_e) \geqslant 20 \text{ mV};$$

absența vreunui film de oxid protector pe suprafața metalului și depolarizarea catodică să se efectueze exclusiv prin descărcarea hidrogenului. S-a menționat rolul criteriului termodinamic în discuția coroziunii. De asemenea, s-a subliniat faptul că, deși nu e niciodată infirmat în practică, el nu este suficient pentru caracterizarea cantitativă a fenomenului. Un alt exemplu de calcul va ilustra această afirmație. Fie, de exemplu, reacția globală de coroziune a nichelului:

$$\text{Ni} + 2\,\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2 \tag{32}$$

Spontaneitatea procesului este permisă de valoarea negativă a entalpiei libere $\Delta G$, care, la rîndul său, este legată de FEM a reacției electromotric active a pilei, prin cunoscuta egalitate $-\Delta G = z\mathcal{F}E$; rezultă că FEM, $E$, trebuie să fie pozitivă. Aplicînd relația lui Nernst la procesul (32) se obține:

$$E = E^\circ + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{c^2_{\text{H}^+}}{c_{\text{Ni}^{2+}}} \tag{33}$$

și introducînd pH-ul, rezultă:

$$E = E^\circ - 0{,}059\ \text{pH} - \frac{0{,}059}{2} \lg c_{\text{Ni}^{2+}} \tag{34}$$

Coroziunea va fi posibilă dacă $E \geqslant 0$, condiție satisfăcută pentru orice valoare a pH-ului inferioară unei valori critice, care se calculează cu ecuația (33), considerînd $E \geqslant 0$. Se presupune că în soluție $c_{\text{Ni}^{2+}} = 1$ M. Deoarece:

$$E^\circ = \overset{0}{\varepsilon}_{\text{H}^+/\text{H}_2} - \overset{0}{\varepsilon}_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = 0 - (-0{,}25) = 0{,}25 \text{ V}$$

rezultă că

$$\text{pH} \leqslant \frac{0{,}25}{0{,}059} \leqslant 4{,}23$$

Prin urmare, coroziunea este termodinamic posibilă la $pH<4{,}23$, dar imposibilă peste această valoare. Acelaşi calcul se poate face şi pentru alte metale şi, pe baza rezultatelor obţinute, se pot preciza limitele de $pH$ de la care coroziunea se desfăşoară spontan. $p$H-ul are o influenţă considerabilă asupra FEM, $E$, şi, astfel, asupra vitezei de coroziune; cu cît $E$ este mai mare, cu atît şi $i_{cor}$ este mai mare. Dar $p$H-ul influenţează şi $i_0$ al reacţiei de degajare a hidrogenului şi a reacţiei de dizolvare a unor metale cum sînt Fe, Co, Ni, Zn etc. De exemplu, degajarea hidrogenului pe fier are o densitate de curent de schimb care depinde în felul următor de concentraţia ionilor $H^+$:

$$i_{0,H} = i^0_{0,H} \cdot c^{0,5}_{H^+} \tag{35}$$

dar dizolvarea fierului:

$$i_{0,Fe} = i^0_{0,Fe} \cdot c_{Fe^{2+}} c_{OH^-} \tag{36}$$

$i^0_{0,H}$ şi $i^0_{0,Fe}$ sînt densităţile de curent de schimb standard, normale. În condiţii de $pH > 3$, atunci cînd $i_0$ este mare, viteza de coroziune poate fi controlată de viteza de difuzie a ionilor $H^+$ către suprafaţa metalică; curentul de coroziune este egal în acest caz cu curentul limită $i_l$ corespunzător degajării hidrogenului:

$$i_{cor} = i_l = \frac{\mathcal{F} D c_{H^+}}{\delta}, \tag{37}$$

unde $c_{H^+}$ este concentraţia ionilor hidrogen, $D$ — coeficientul de difuzie al acestora şi $\delta$ — grosimea stratului de difuzie. Deoarece în aceste condiţii coroziunea este condiţionată de transportul de masă, agitarea energică măreşte apreciabil viteza de distrugere a piesei metalice (fig. 15). Această situaţie este deseori întîlnită la depolarizarea catodică prin oxigenul provenit din atmosferă şi dizolvat în lichidul corosiv; de menţionat că solubilitatea $O_2$ în apă, la temperatura de 20°C, este de cca $10^{-4}$ moli/l. Prezenţa unor cupluri redox, cum ar fi $Fe^{2+}/Fe^{3+}$, $Sn^{2+}/Sn^{4+}$ etc., poate influenţa puternic viteza de coroziune a oxigenului, prin intermediul etapei de oxidare în mediu omogen a ionului din starea de oxidare inferioară ($Fe^{2+}$, ... ). În cazul cuplului $Fe^{2+}/Fe^{3+}$, chiar dacă potenţialul standard $\varepsilon^0_{Fe^{2+}/Fe^{3+}}$ ($= 0{,}77$ V) este mult mai negativ decît potenţialul standard al oxigenului ($\varepsilon^0_{O_2} = 1{,}23$ V) şi deci FEM a pilei de coroziune mai mică, viteza procesului poate fi mult mai mare, dacă depolarizarea se face prin reacţia $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ şi dacă $C_{Fe^{3+}} > C_{O_2}$, deoarece densitatea de curent de schimb $i_{0,Fe^{2+}/Fe^{3+}}$ este foarte mare ($\sim 10$ A/m²) şi nu există limitare de transport de masă (fig. 16). De extremă importanţă este influenţa compoziţiei soluţiei asupra densităţilor de curent de schimb $i_{0,z}$ şi $i_{0,a}$. Prezenţa unor substanţe organice cum sînt unele amine, piridină, chinolină, tiouree ş.a. similare sau a unor substanţe anorganice, cum sînt fosfaţii şi cromaţii, reduce viteza de coroziune a metalelor. Aceste substanţe se numesc inhibitori de coroziune şi pot avea acţiune catodică sau anodică, acţionînd în sensul creşterii supratensiunii catodice, respectiv anodice şi deci micşorînd viteza coroziunii (v. fig. 13).

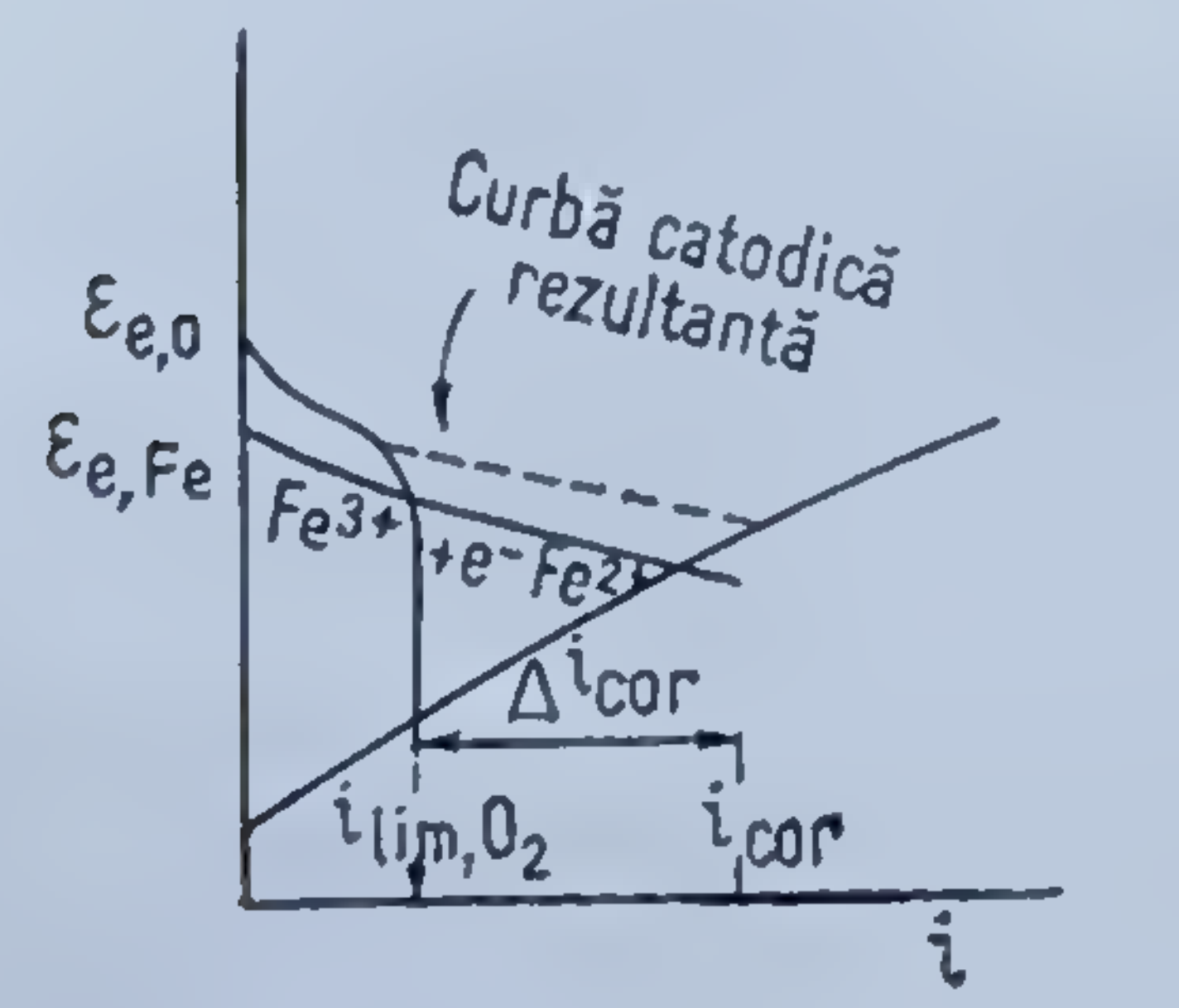


Fig. 15. Influenţa curenţilor limită de difuziune în regim de agitare a soluţiei asupra coroziunii ($i_{cor,1}$ $i_{cor,2}$).

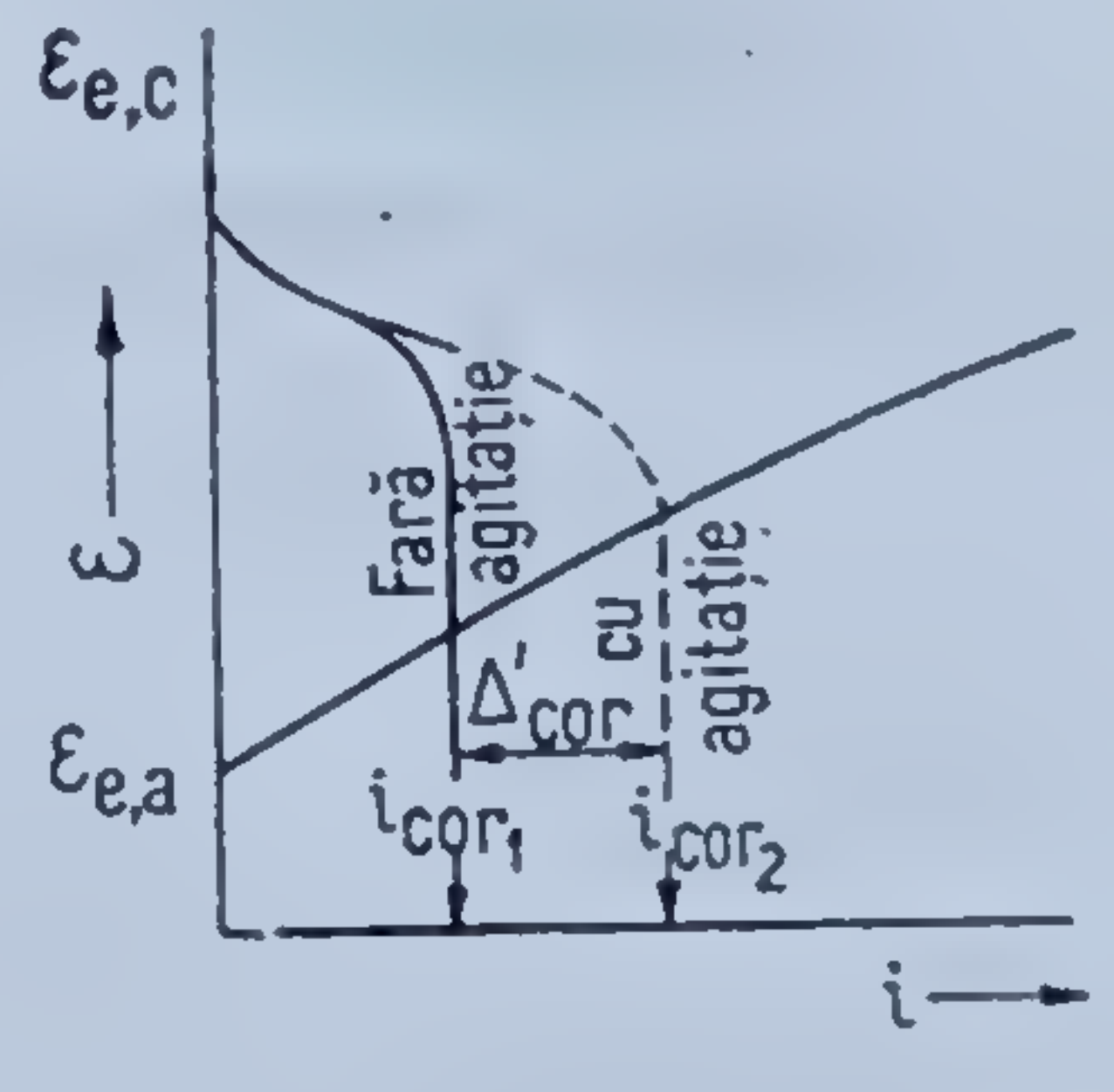


Fig. 16. Creşterea vitezei coroziunii în prezenţa ionilor $Fe^{2+}$.

**Depolarizarea prin reducerea ionilor hidrogen**

*Controlul catodic al coroziunii.* Depolarizarea cu ioni hidrogen şi oxigen este mai des întîlnită, în principal în mediu acid, dar survine şi în soluţii puternic alcaline, în soluţii neutre, în zonele unde sînt prezente incluziuni de sulfuri în oţel, care cauzează atac local prin cavitaţie. Viteza de degajare a hidrogenului poate fi determinată fie de ambele procese de electrod ale coroziunii (cînd coroziunea este controlată mixt), fie în principal de procesul catodic (control catodic), fie preponderent de către procesul anodic (control anodic). În fig. 17 sînt reprezentate diagrame Edeleanu-Evans pentru dizolvarea zincului cu degajare de hidrogen; pe cînd dizolvarea anodică a zincului are un suprapotenţial de activare mic, degajarea hidrogenului pe zinc pur este caracterizată printr-un suprapotenţial mare. Pe de altă parte, pe zincul impur, care conţine Cu sau Fe (pe care supratensiunea hidrogenului este mică), se înregistrează o viteză mai mare de degajare a hidrogenului. Pe figură s-a reprezentat cazul zincului amalgamat, a cărui coroziune, aşa cum s-a văzut, este mult încetinită, din cauza suprapotenţialului mare al hidrogenului. Dar încorporarea în zinc a metalelor menţionate se soldează şi cu modificarea densităţii de curent de schimb; o valoare mare pentru $i_0$ corespunde unei supratensiuni de activare mici. Este de remarcat că diminuarea vitezei de coroziune se asociază cu negativarea potenţialului de coroziune. În acest sens, prezenţa Hg în Zn determină un comportament anormal; în loc să se pozitiveze datorită înnobilării cu Hg, potenţialul se negativează, ceea ce demonstrează o interacţiune cu degajarea hidrogenului (şi nu cu metalul) şi deci un control catodic al coroziunii. Înainte de a ilustra printr-un calcul numeric, se menţionează că posibilitatea de dizolvare a metalului denotă inegalitatea:

$$\overrightarrow{i}_M < \overleftarrow{i}_M \tag{38}$$

şi că, în absenţa vreunei surse de curent exterioare, inegalitatea este condiţionată de o descărcare a ionilor $H^+$ cu viteză mare:

$$\overleftarrow{i}_H > \overleftarrow{i}_H, \tag{39}$$

de unde rezultă că:

$$i_{cor} = \overleftarrow{i}_M - \overrightarrow{i}_M = \overleftarrow{i}_H - \overrightarrow{i}_H \tag{40}$$

deoarece

$$\overrightarrow{i}_M + \overrightarrow{i}_H = \overleftarrow{i}_M + \overleftarrow{i}_H \tag{41}$$

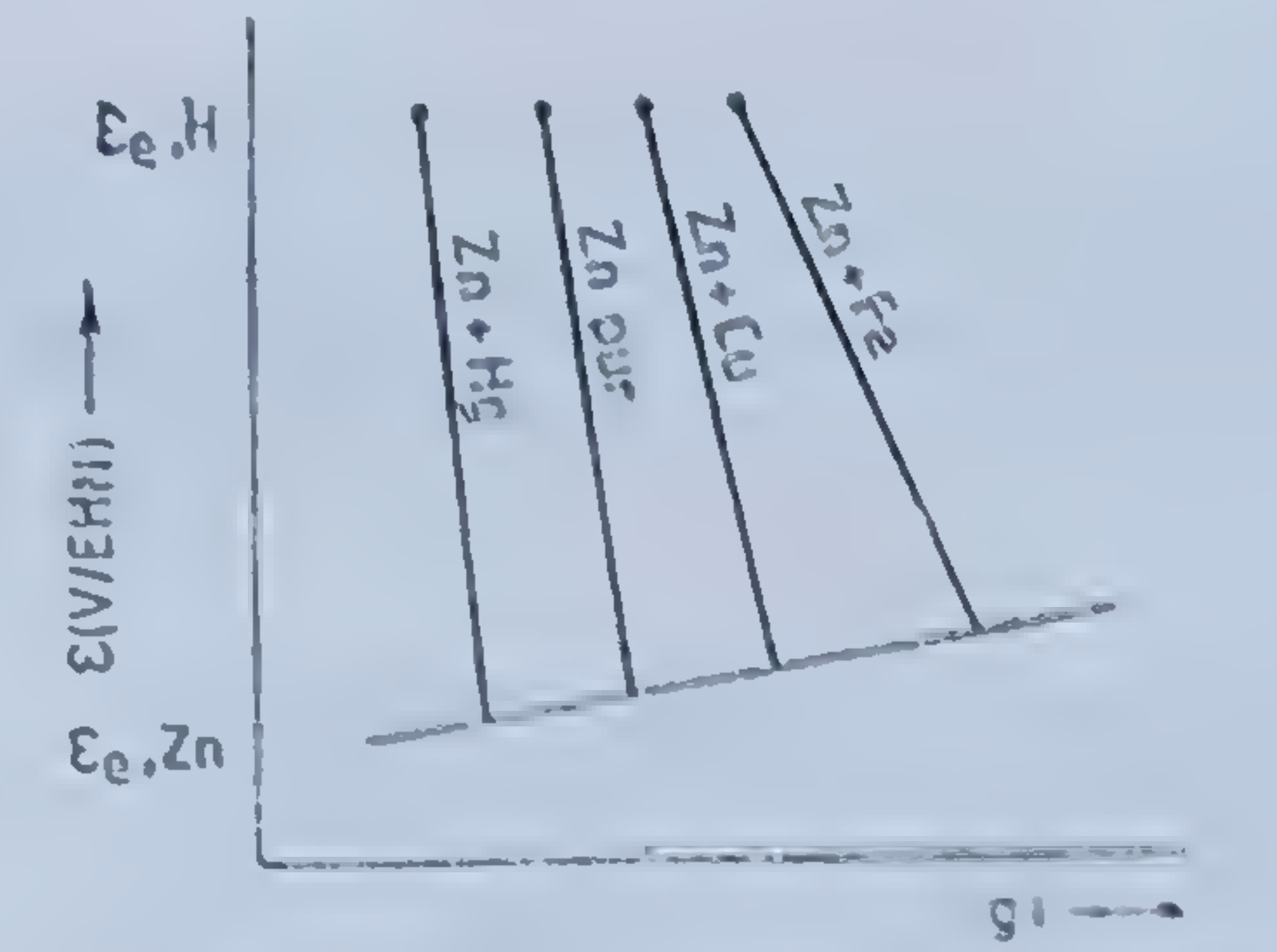


Fig. 17. Dizolvarea zincului pur şi impurificat, într-un hidracid; exemplu de control catodic.

Egalitatea sugerează posibilitatea evaluării vitezei de coroziune a metalului din datele cinetice referitoare la descărcarea şi ionizarea hidrogenului, în condiţiile de coroziune. Se consideră coroziunea zincului pur, în soluţii acide, avînd $pH = 0$ şi concentraţia normală a ionilor $Zn^{2+}$. În aceste condiţii,

$$\varepsilon^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76 \text{ V/EHN},$$

iar:

$$\varepsilon^0_{H^+/H_2} = 0.$$

Evident, la $-0{,}76$ V/EHN, procesul $Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$ nu este singurul posibil, deoarece sînt create condiţii şi pentru descărcarea ionilor $H^+$, cu o viteză ce depinde de cinetica pe electrodul de Zn. Potenţialul la care se desfăşoară descărcarea hidrogenului ($\varepsilon_{cor}$) este situat foarte aproape de potenţialul de echilibru al zincului, deoarece

$$i_{0,Zn} = 10^{-5} \text{ A/cm}^2 \gg i_{0,H} = 10^{-10} \text{ A/cm}^2$$

(densitatea de curent de schimb $i_{0,H}$ se referă la reacţia pe electrod de zinc). Suprapotenţialul hidrogenului $\eta_H$ în acest proces este:

$$\eta_H = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,H} = \varepsilon_{cor} - \varepsilon^0_H \simeq -0{,}76-0 \simeq -0{,}76 \text{ V}$$

La această valoare a suprapotenţialului, reacţia de ionizare a hidrogenului poate fi ignorată, iar viteza de coroziune, $i_{cor}$, se poate scrie sub forma:

$$i_{cor} = \overleftarrow{i}_M - \overrightarrow{i}_M \simeq \overleftarrow{i}_M = \overrightarrow{i}_H \qquad (42)$$

Folosind ecuaţia lui Tafel, se poate calcula $\overrightarrow{i}_H$:

$$\eta_H = a + b \lg \overrightarrow{i}_H,$$

unde:

$$\left.\begin{aligned} a &= -124 \\ b &= -0{,}12 \end{aligned}\right\} \text{ la } p_H = 0.$$

Deci:

$$-0{,}76 = -1{,}24 - 0{,}12 \lg \overrightarrow{i}_H,$$

de unde:

$$\overrightarrow{i}_H = 10^{-\frac{1{,}24-0{,}76}{0{,}12}} = 10^{-4} \text{ A/cm}^2 = 1 \text{ A/m}^2;$$

viteza de coroziune este, într-adevăr, mult mai mică decît pe zincul impur, unde valorează $\sim 1$ A/cm².

*Controlul anodic al coroziunii.* Controlul anodic la depolarizarea prin descărcarea hidrogenului se constată la coroziunea unor metale pasivate, cum ar fi aluminiul sau oţelul inoxidabil, în soluţii diluate de acid. În aceste cazuri ionii metalici $M^{z+}$ trebuie să traverseze filmul de oxid superficial, ceea ce corespunde unui suprapotenţial anodic apreciabil. Fig. 18 reproduce curbele de polarizare la coroziunea aluminiului în medii slab acide, în diverse condiţii; se observă că, de această dată, ionii metalici străbat stratul superficial de oxid la un potenţial corespunzător unei apreciabile polarizări pozitive. Metalele acoperite cu un strat de oxid pasiv se corodează rapid în prezenţa ionilor $Cl^-$ datorită probabil unui pronunţat caracter dipolar (echivalent cu o mare polarizabilitate electrică), care determină adsorbţia lor specifică pe suprafaţa filmului de oxid. Compuşii formaţi (oxizi-cloruri) se caracterizează prin defecte de reţea şi o solubilitate mai mare decît a oxizilor, iar ionul $Cl^-$ va promova ionizarea metalului prin repulsia manifestată faţă de electronii acestuia (fig. 19). De regulă, prezenţa oxigenului în soluţie reduce viteza de coroziune a aluminiului, a oţelului inox şi a titanului, graţie filmului de oxid pasiv.

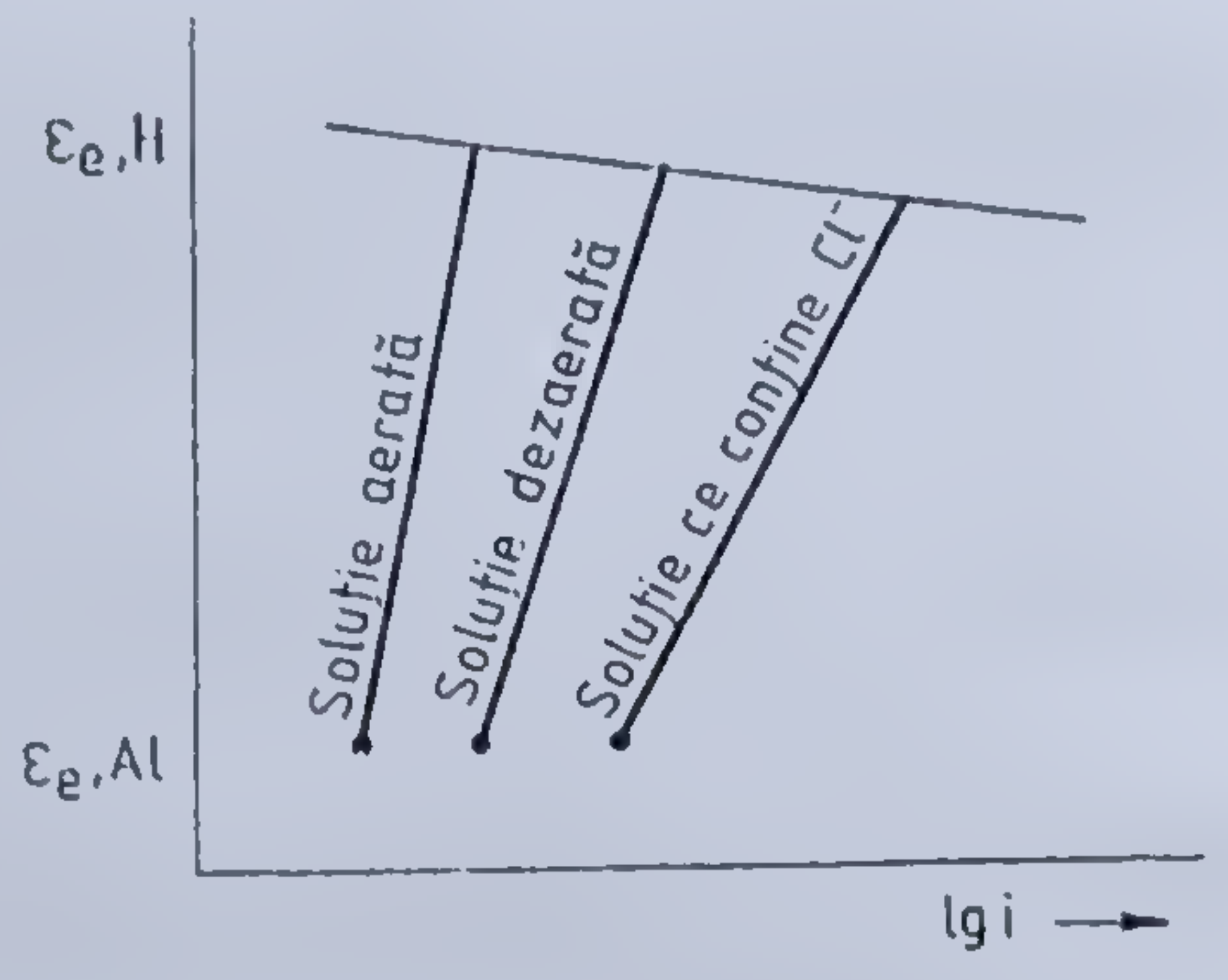


Fig. 18. Coroziunea aluminiului în acizi slabi; control anodic al coroziunii.

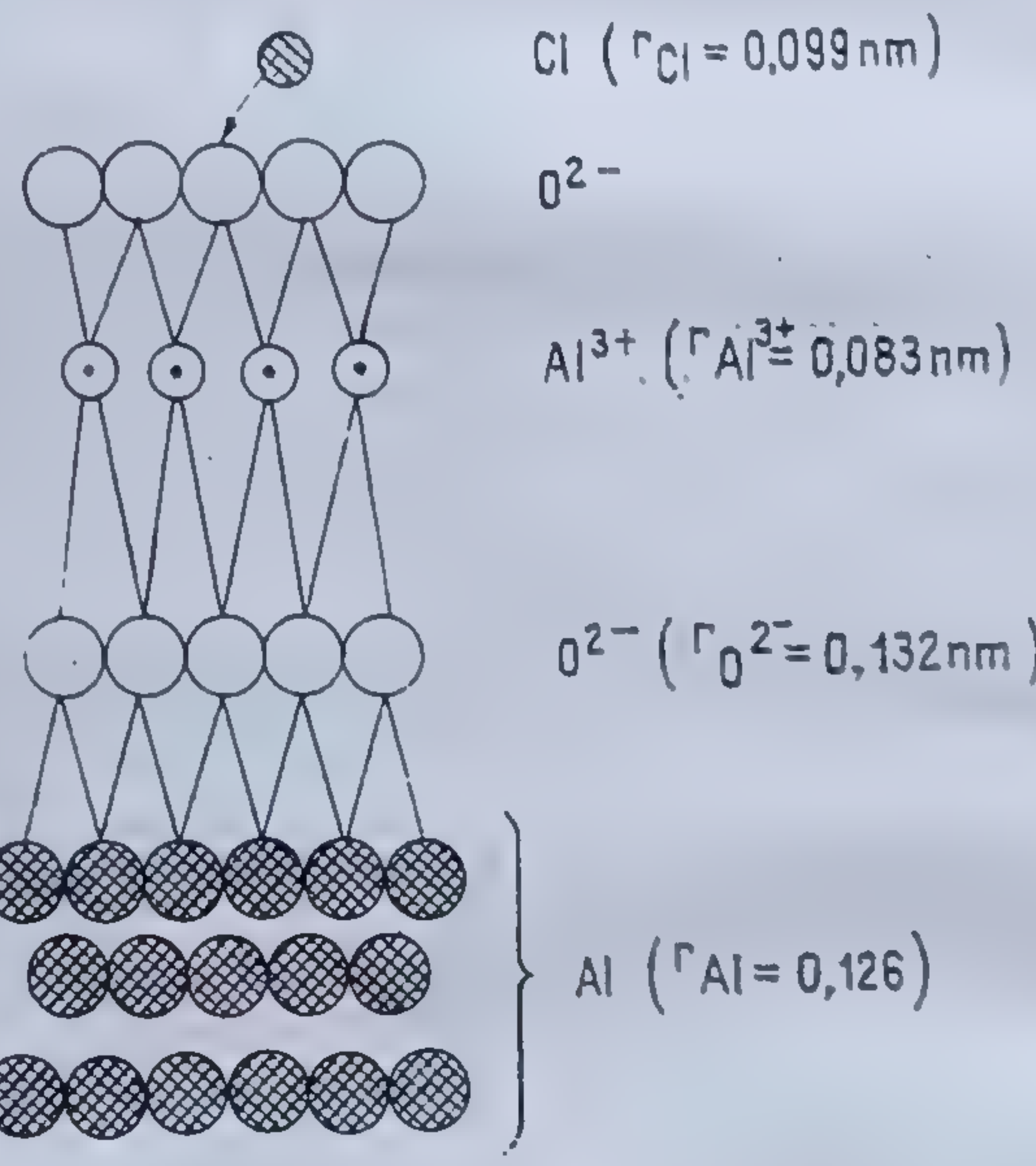


Fig. 19. Distrugerea de către ionii $Cl^-$ a stratului de $Al_2O_3$, superficial, izomorf cu aluminiul.

*Controlul mixt.* Controlul mixt se observă la coroziunea prin depolarizarea cu hidrogen a fierului, a oţelului carbon şi a oţelului aliat cu Cu (fig. 20). Se observă că, în comparaţie cu Fe pur, celelalte sorturi de oţel se corodează mai repede, datorită unor efecte de pile locale. Acţiunea sulfului, mai mult sau mai puţin pronunţată, în special în mediu acid, se datorează formării anionului $S^{2-}$, avînd o mare polarizare molară şi deci adsorbţie specifică pe suprafaţa metalului. Prezenţa Cu în oţelul ce conţine S elimină efectul datorat ionilor $S^{2-}$, deoarece se formează $Cu_2S$, produs greu solubil în acizi ($P_{Cu_2S} = 10^{-48}$) şi aderent la metal; se elimină astfel acţiunea catalitică pentru ionizarea metalului, exercitată de ionii $S^{2-}$, adsorbiţi specific. Fosforul are un efect corosiv similar cu cel exercitat de S, datorită adsorbţiei $PH_3$ sau a ionului fosfură, catalizator pentru procesele de transfer electronic ($Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$), întocmai ca ionii $S^{2-}$ şi $Cl^-$. Efectul nu poate fi contracarat prin adaos de Cu sau Mn, deoarece aceste metale nu formează fosfuri definite, greu solubile, în condiţiile date.

*Calcul numeric.* Se poate ilustra prin calcul, rolul pe care-l joacă impurităţile dintr-o piesă de zinc, atunci cînd coroziunea are loc prin depolarizarea cu ioni $H^+$. Ca impurităţi se consideră Pb, Ag sau Fe. În acest caz, aşa cum s-a menţionat, degajarea $H_2$ poate avea loc nu numai pe Zn, ci şi pe celelalte metale. Folosind valorile *a* şi *b* tabelate şi introducîndu-le în ecuaţia lui Tafel, se pot exprima suprapotenţiale $\eta_{H,M}$ pe diversele specii metalice:

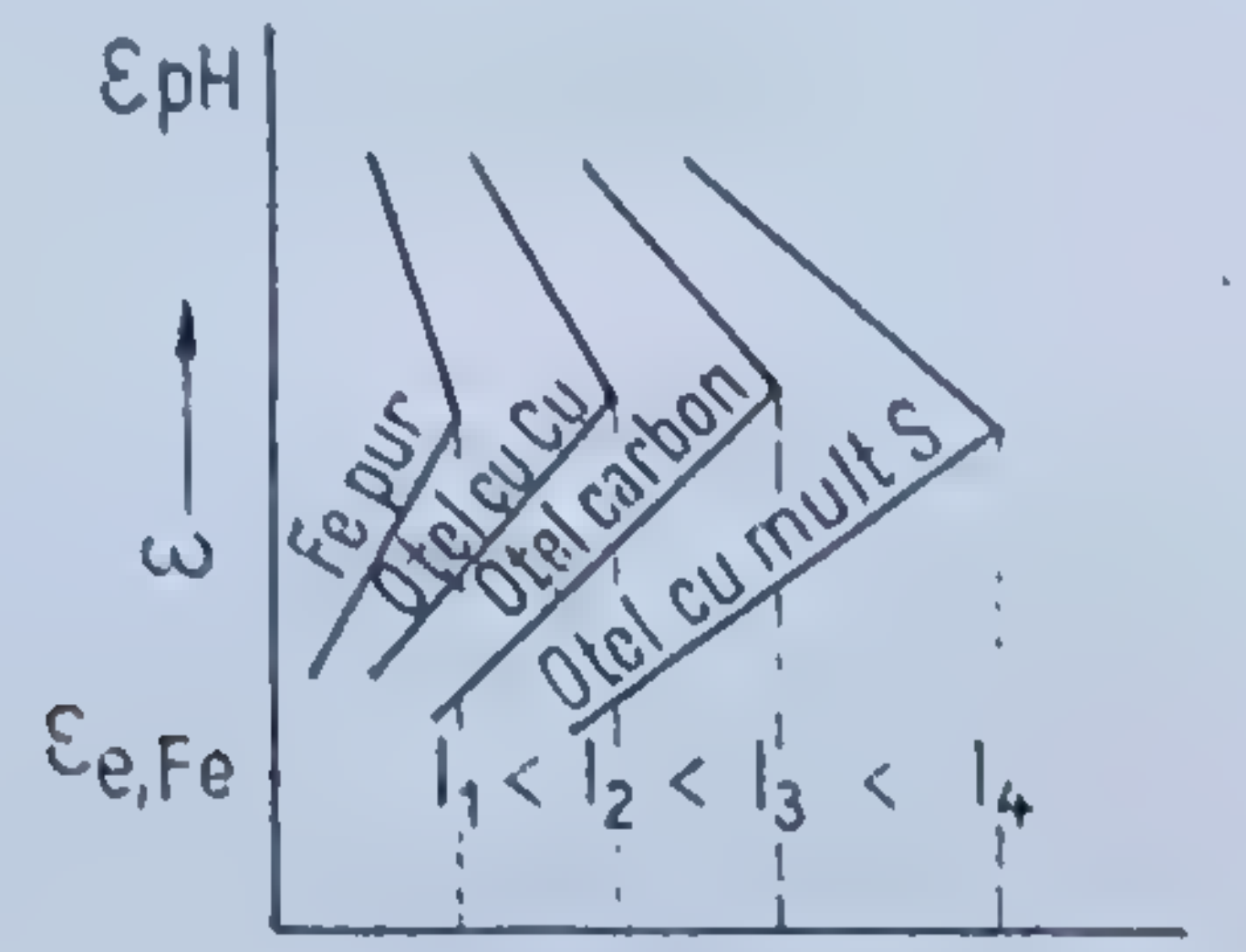


Fig. 20. Controlul mixt al coroziunii oţelului carbon, prin depolarizare cu hidrogen.

$$\eta_{H,Zn} = -1{,}24 - 0{,}12 \lg i_{H,Zn} ;$$

$$\eta_{H,Pb} = -1{,}56 - 0{,}12 \lg i_{H,Pb} ;$$

$$\eta_{H,Ag} = -0{,}95 - 0{,}12 \lg i_{H,Ag} ;$$

$$\eta_{H,Fe} = -0{,}70 - 0{,}12 \lg i_{H,Fe}$$

Considerînd conţinutul de Zn tehnic de 99%:

$$i_{cor} = \vec{i}_H = 0{,}99\, i_{H,Zn} + 0{,}01\, i_{H,M}$$

Deoarece suprafaţa metalului este echipotenţială

$$\eta_{H,Pb} = \eta_{H,Ag} = \eta_{H,Fe} = \eta_{H,Zn} = \varepsilon_{cor} - \varepsilon_{e,H}$$

De exemplu, pentru cazul cînd impuritatea este plumbul:

$$-1{,}24 - 0{,}12 \lg i_{H,Zn} = -1{,}56 - 0{,}12 \lg i_{H,Pb}$$

De unde, rezultă că:

$$\frac{i_{H,Pb}}{i_{H,Zn}} = 10^{-\frac{1{,}58+1{,}24}{0{,}12}} = 10^{-2{,}7}$$

Substituind valoarea $i_{H,Pb}$ ($= i_{H,Zn} \cdot 10^{-2,7}$) în expresia $i_{cor}$ se obţine:

$$i_{cor} = \vec{i}_H = 0{,}99\, i_{H,Zn} + 0{,}01 + 10^{-2,7} \times i_{H,Zn}$$

$$i_{cor} = \vec{i}_H = (0{,}99 + 0{,}00002)\, i_{H,Zn} \simeq 0{,}99\, i_{H,Zn} ,$$

valoare apropiată (ceva mai mică), în comparaţie cu aceea observată la Zn pur. Dacă impuritatea este Ag, raportul vitezelor de degajare a hidrogenului este altul, deoarece constantele *a* au valori diferite:

$$\frac{i_{H,Ag}}{i_{H,Zn}} = 10^{2,4} \text{ sau } i_{H,Ag} = 10^{2,4}\, i_{H,Zn}$$

iar viteza de coroziune a zincului va fi:

$$i_{cor} = 0{,}99\, i_{H,Zn} + 0{,}01 \times 10^{2,4}\, i_{H,Zn} = (0{,}99 + 0{,}01 \times 2{,}5 \cdot 10^2)\, i_{H,Zn} \simeq 3{,}5\, i_{H,Zn}$$

şi $i_{cor}$ este de 3,5 ori mai mare decît pe Zn pur. În prezenţa Ag ca impuritate, se modifică şi natura coroziunii. Pe cînd la impurificare cu Pb practic tot hidrogenul se degajă pe metalul corodat, aici se degajă doar 28,3% = (0,99/3,5) · 100, restul 71,7% degajîndu-se pe Ag. Viteza de coroziune este şi mai puternică atunci cînd impuritatea este Fe. În acest caz:

$$i_{cor} = i_H = 0{,}99\, i_{H,Zn} + 0{,}01 \times 10^{4,5}\, i_{H,Zn} =$$

$$= (0{,}99 + 316)\, i_{H,Zn} \sim 317\, i_{H,Zn} .$$

Peste 99% din hidrogen se degajă pe suprafaţa Fe; este o pilă locală bine definită, cu polii separaţi.

*Fragilizarea metalelor prin hidrogen oclus.* În afara coroziunii electrochimice, distrugerea metalelor poate surveni şi pe alte căi, cum ar fi eroziunea şi degradarea (fragilizarea) prin hidrogen: aceasta din urmă are aspecte electrochimice deosebite, de luat în considerare. Degradarea prin hidrogen apare atunci cînd un metal, în particular fierul, vine în contact cu hidrogen produs electrolitic într-o baie de galvanizare sau în procesul de coroziune. Ea poate surveni şi la contactul direct al hidrogenului gazos cu fierul. În urma acestui efect, metalul îşi pierde tenacitatea, se poate tăia ca hîrtia şi, devenind casant, se fărîmiţează. Degradarea prin hidrogen poate fi urmărită prin măsurarea timpului de penetrare a hidrogenului în metal. Pentru aceasta se poate întocmi montajul din fig. 21, unde piesa de fier (membrană) este menţinută la un potenţial controlat. Pe una din feţele membranei de fier se degajă $H_2$ şi o mică fracţiune din el traversează membrana. Această fracţiune poate fi măsurată cu un spectrometru de masă sau cu un microampermetru, după ionizarea lui, înregistrîndu-se pătrunderea hidrogenului în funcţie de timp. Atîta timp cît potenţialul membranei se găseşte sub o valoare critică $\eta_{crit}$ a suprapotenţialului, rezultatul este redat de o curbă de tipul (*a*) (fig. 22). Dacă se întrerupe curentul, toţi atomii de hidrogen părăsesc metalul şi experienţa poate fi reluată la valori superioare ale lui $\eta$, cînd se obţine din nou o curbă de penetrare a hidrogenului. Cînd valoarea suprapotenţialului

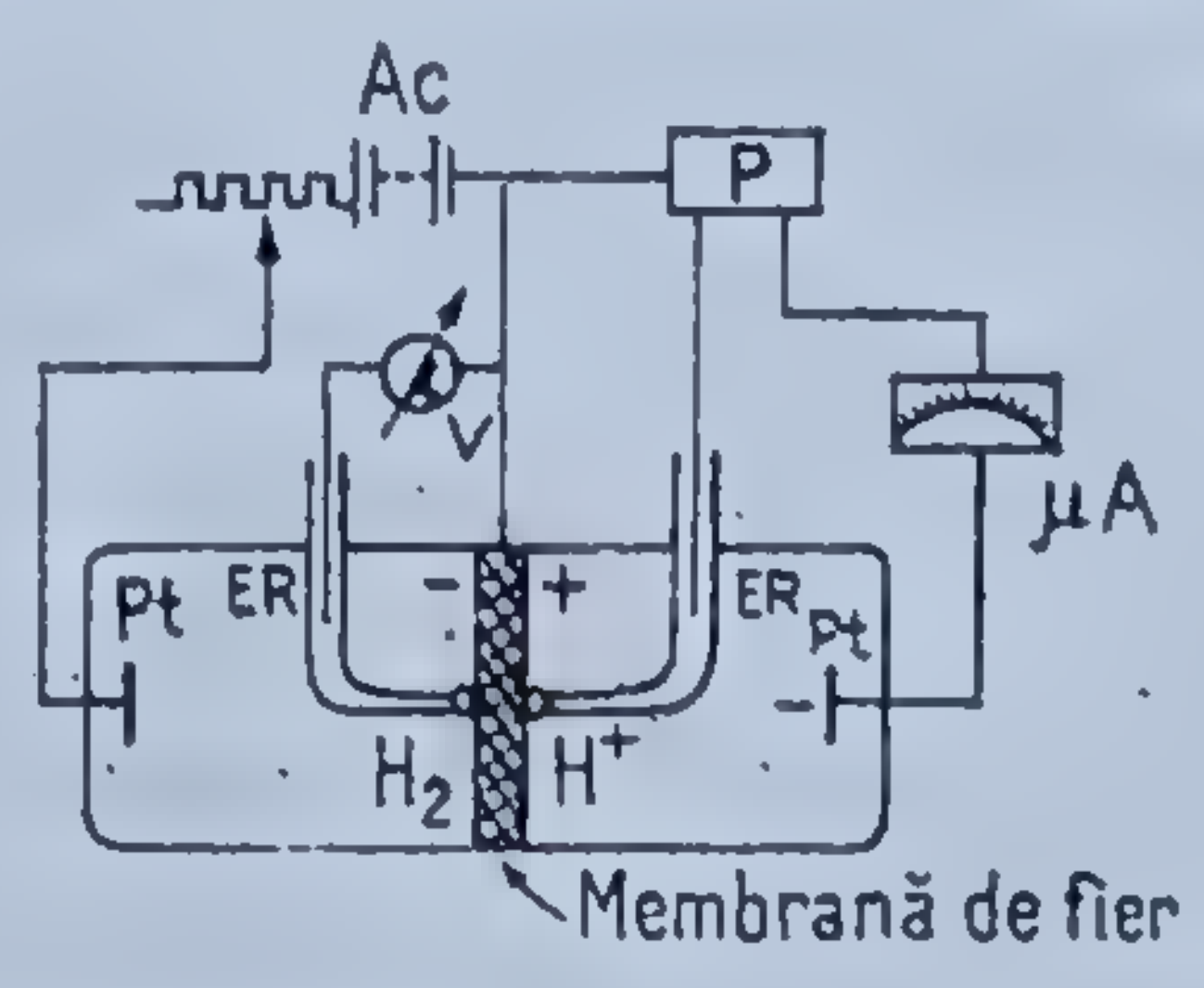


Fig. 21. Măsurarea vitezei de penetrare a hidrogenului într-o membrană de fier:
*Ac* — acumulator; *ER* — electrozi de referinţă; *P* — potenţiostat; *μA* — microampermetru înregistrator; *V* — voltmetru.

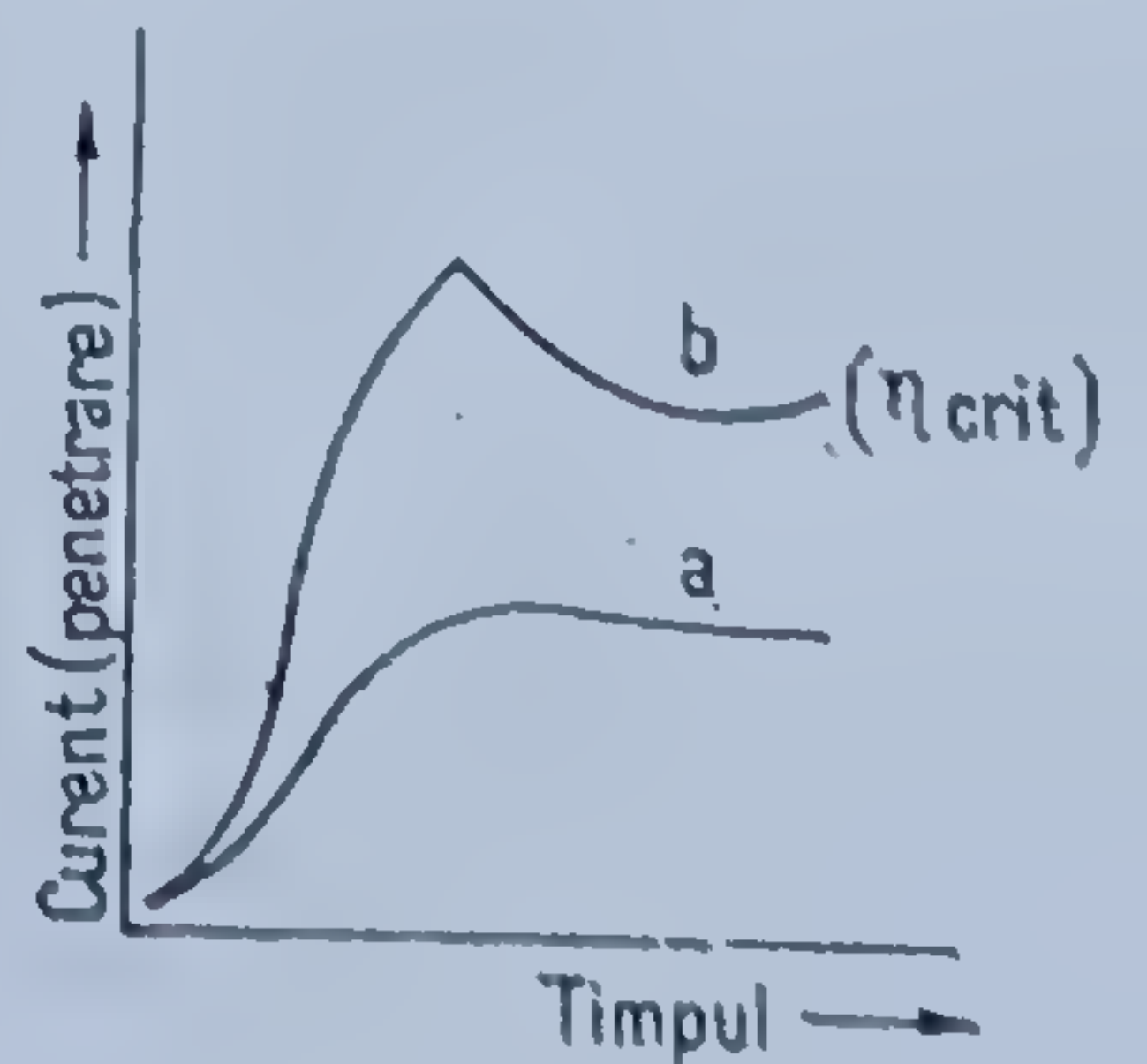


Fig. 22. Curbe de penetrare a hidrogenului.

depășește o anumită valoare critică, $\eta_{crit}$, curba curent (pătrundere)-timp nu se mai reproduce și ia alura (*b*) (fig. 22). Noua alură trădează modificări din interiorul membranei metalice, datorate caracterului casant cauzat de cavitățile generate de hidrogenul gazos (fig. 23); dezvoltarea ulterioară a cavităților

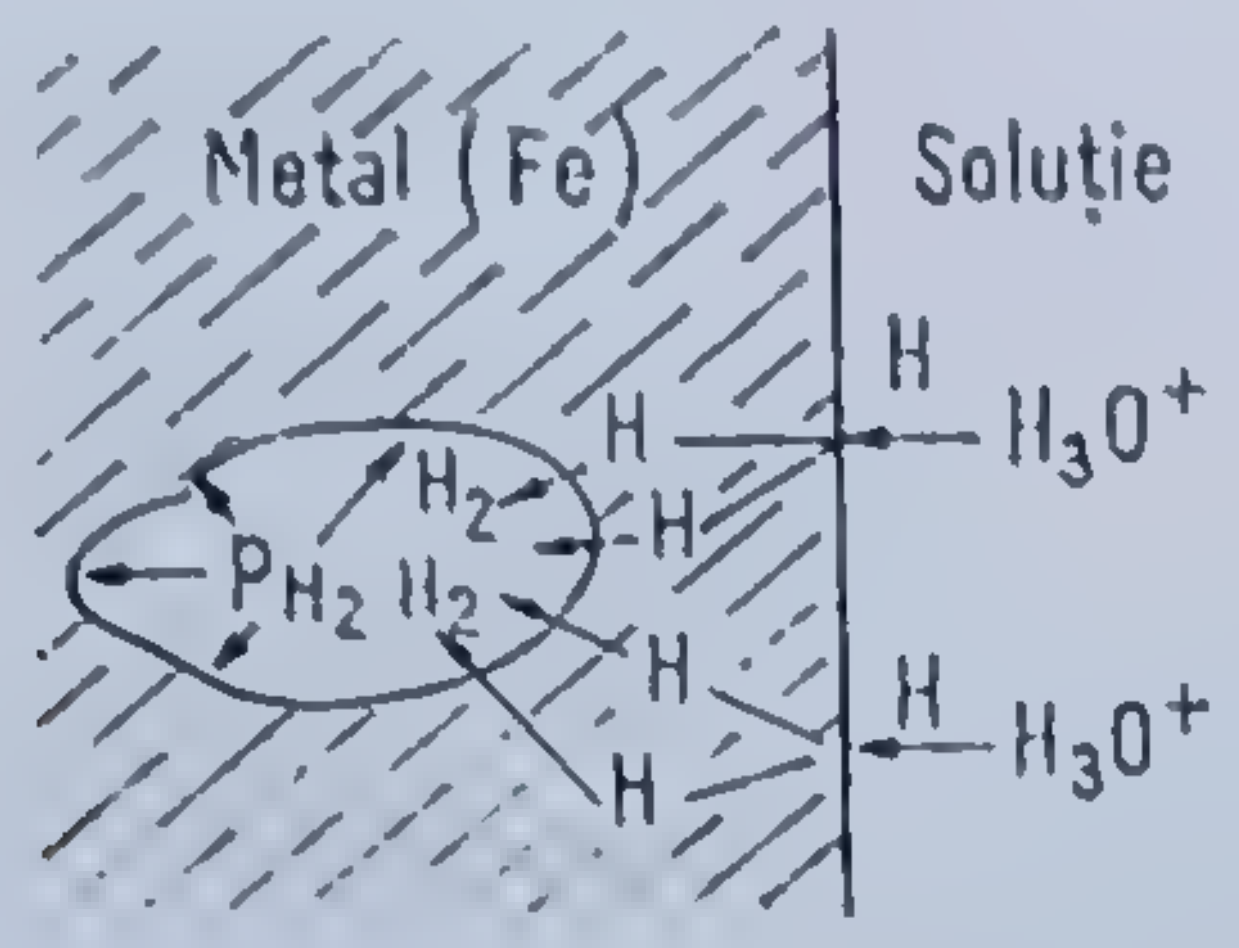


Fig. 23. Penetrarea hidrogenului atomic în interiorul metalului și apariția presiunii în interiorul cavitației.

conduce la apariția fisurilor în masa metalică. Din punct de vedere practic, prezintă interes găsirea dependenței dintre presiunea din interiorul cavității și suprapotențialul ce determină degajarea hidrogenului cu o anumită viteză pe metal și corelarea suprapotențialului cu presiunea hidrogenului capabilă să genereze fisuri în masa metalică. Pentru a cunoaște suprapotențialul necesar pentru dezvoltarea fisurilor, se presupune un mecanism alcătuit din descărcarea rapidă a protonilor, urmată de combinarea lentă a atomilor de hidrogen adsorbiți:

$$H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ads} \quad \text{(etapă rapidă)}$$

$$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2 \quad \text{(etapă lentă)}$$

În acest caz, acoperirea suprafeței cu hidrogen, $\theta_H$, este dependentă de suprapotențial, conform relației:

$$\theta_H = \theta_{0,H} \exp(-\mathcal{F}\eta/RT) \tag{43}$$

unde $\theta_{0,H}$ este fracția de acoperire la potențialul de echilibru $\varepsilon_e$, cînd $\eta = 0$, la presiunea atmosferică. Întrucît $\eta$ la degajarea hidrogenului este negativă, $\theta_H$ crește cu suprapotențialul, ceea ce favorizează pătrunderea unor cantități sporite de hidrogen în cavități. La echilibru și la acoperiri $\theta_H \ll 1$, în accepția unei adsorbții de tip Langmuir, presiunea din cavități va fi legată de acoperire prin relația:

$$\theta_H = kp_H^{\frac{1}{2}} \tag{44}$$

Evident, este valabilă și relația:

$$\theta_{0,H} = kp_{0,H_2}^{\frac{1}{2}} \tag{45}$$

Pornind de la ecuațiile (43)–(45) se ajunge la ecuația

$$p_{H_2} = p_{0,H_2} \exp(-2\mathcal{F}\eta/RT) \tag{46}$$

care leagă între ele presiunea $p_{H_2}$ din cavitate cu suprapotențialul $\eta$ și cu presiunea exterioară de echilibru, $p_{0,H_2}$. Relația este valabilă numai în cazul unui mecanism controlat de combinarea lentă a atomilor, care permite o acumulare a hidrogenului superficial și o penetrare în cavități. Dacă mecanismul degajării hidrogenului este controlat la descărcarea ionilor $H_3O^+$, penetrarea hidrogenului nu are loc, deoarece nu sînt create condiții pentru acumularea superficială a hidrogenului. Atunci cînd forma cavității poate fi asimilată cu o lentilă biconvexă, proprietățile metalului (energie superficială, $\gamma$, modulul lui Young, $Y$, și lungimea, $l$, a semiaxei mari a cavității) se pot corela cu presiunea critică, $p_{cr}$, necesară pentru lărgirea cavității și crearea fisurii:

$$p_{crit} = \left(\frac{16Y\gamma}{3l}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{47}$$

Combinînd ecuațiile (46) și (47) se poate exprima suprapotențialul critic, ce determină o presiune capabilă să depășească valoarea limită și să cauzeze o distrugere a metalului. Dacă presiunea atmosferică este unitară, rezultă că:

$$\exp(-2\mathcal{F}\eta/RT) = \left(\frac{16Y\gamma}{3l}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{48}$$

sau, după o regrupare potrivită,

$$\eta_{crit} = -\frac{RT}{4\mathcal{F}} \ln\left(\frac{16Y\gamma}{3l}\right) \tag{49}$$

Relația poate servi la calcularea suprapotențialului ce nu trebuie depășit, pentru a evita apariția deteriorărilor prin fragilizare la electrodepunerea unui metal.

### Depolarizarea prin reducerea oxigenului

*Controlul difuziv catodic.* Coroziunea prin reducerea oxigenului în soluție apoasă neutră sau în apă prezintă o importanță mult mai mare decît coroziunea prin depolarizare cu $H^+$ în mediu acid. Spre deosebire de aceasta din urmă, unde atît procesul anodic, cît și cel catodic sînt dominate de suprapotențialul de activare, în coroziunea prin reducerea oxigenului se manifestă suprapotențialul de transport, din cauza solubilității limitate a oxigenului în apă și în soluții apoase. De aceea, coroziunea de acest gen va fi controlată de viteza de difuzie a oxigenului și viteza de coroziune va coincide cu viteza de reducere catodică a oxigenului; în condiții de curent limită (fig. 24), viteza de coroziune și $\varepsilon_{cor}$ sînt mici la un conținut mai mic de oxigen. Deoarece coroziunea este controlată difuziv, este vorba de un control catodic și, între anumite limite, viteza de coroziune va fi independentă de panta și poziția curbei de polarizare anodică (fig. 25). Independent de compoziția oțelului, tratamentul termic aplicat acestuia sau prelucrarea la rece, viteza de coroziune este aceeași; faptul demonstrează printre altele și absența efectelor datorate pilelor locale. În schimb, vor fi luați în considerare factori cum sînt temperatura, viscozitatea, conținutul salin și viteza de curgere, decisivi pentru solubilitatea și viteza de difuzie a oxigenului. Pe de altă parte, structura și compoziția oțelurilor carbon pot avea o influență hotărîtoare asupra coroziunii de cavitație,

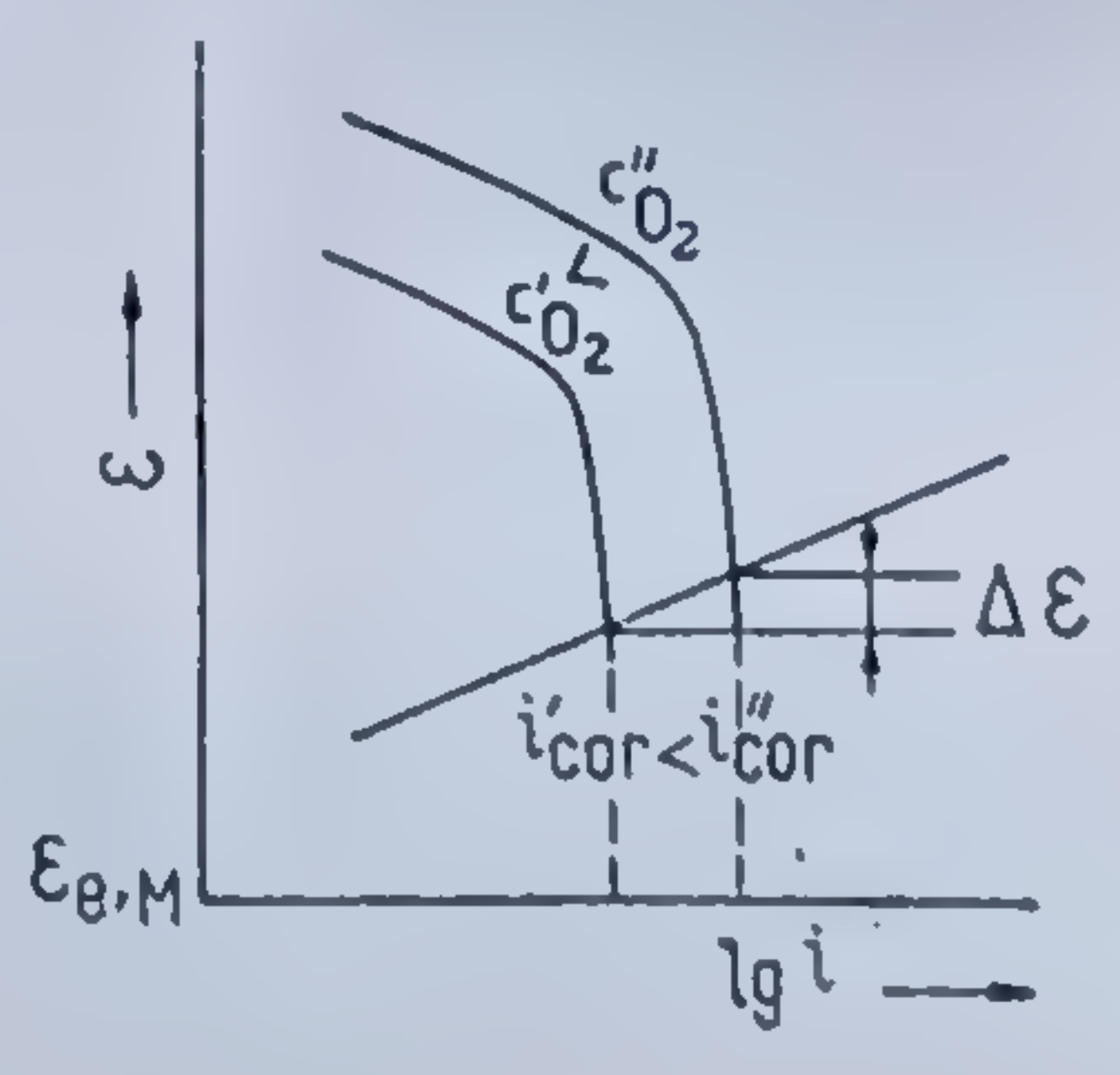


Fig. 24. Coroziune prin reducerea oxigenului (două concentrații diferite de $O_2$).

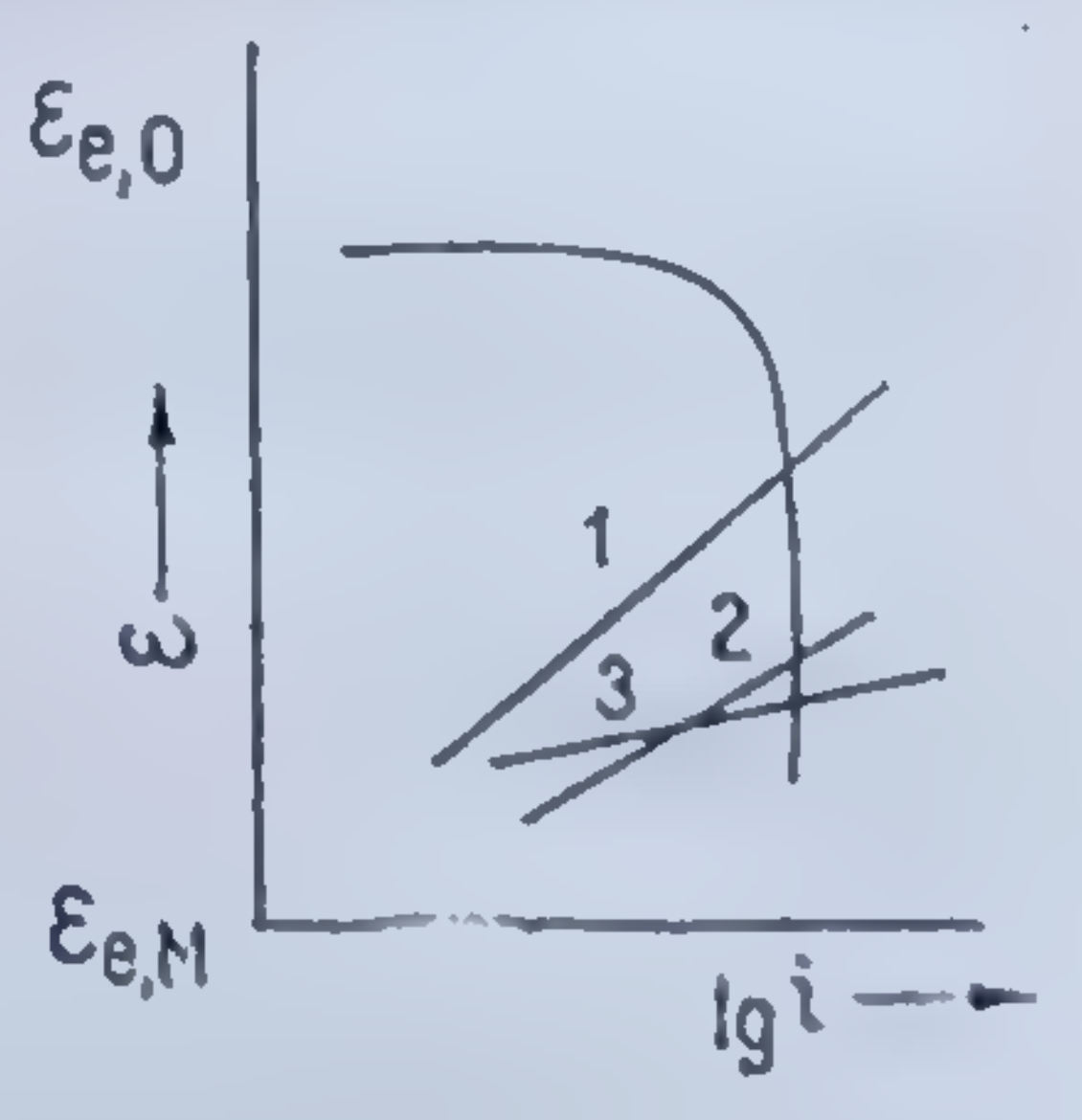


Fig. 25. Controlul exclusiv catodic al coroziuni prin reducerea oxigenului *1*, *2*, *3* — curbe de polarizare anodică a trei sorturi diferite de oțeluri.

de fisurare și de sudare (exemple de coroziuni locale în apă). În aceste cazuri aria catodică și deci curentul de difuzie al oxigenului sînt mari în comparație cu aria anodică activă; viteza de coroziune va fi influențată de panta și poziția curbei de polarizare anodică, precum și de căderea ohmică $IR$, proporțională cu viteza de coroziune (fig. 26). Compoziția oțelului este de mare importanță și în coroziunea atmosferică. S-a menționat că sulful exercită un efect negativ; el poate fi minimizat prin alierea cu 0,1—0,2 % Cu (oțel cu cupru, caracterizat prin ruginire lentă). Adaosul de Cu este deosebit de prețios în atmosfera industrială, ce conține S. Spre deosebire de S, efectul distructiv al P, prezent în soluții acide, nu se întîlnește în condiții atmosferice, probabil din cauza oxidării sale la fosfat, care posedă proprietăți inhibitoare; un mare conținut de P este adeseori asociat cu o remarcabilă rezistență la coroziune și la tensiune a fierului forjat (oțeluri Cor-Ten).

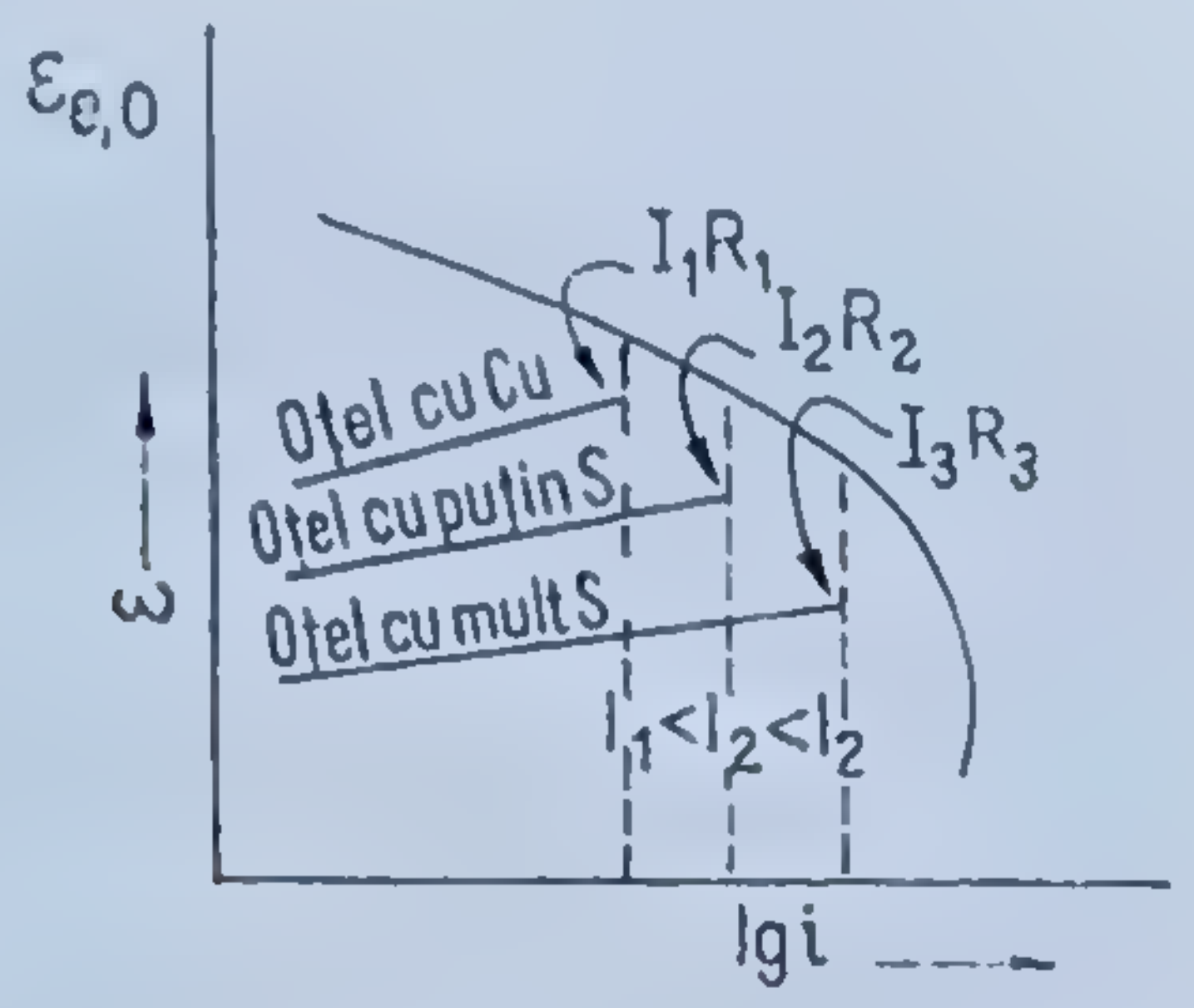


Fig. 26. Dependența coroziunii locale de cavitație, de fisurare și de sudare, în apă, de compoziția oțelului.

*Efectul temperaturii, al concentrației saline și al vitezei de curgere.* Efectul temperaturii mediului corosiv asupra coroziunii generale sau de cavitație a fierului, maxim la cca 80°C, explică importanța esențială a difuziei oxigenului în apă. Pornind de la temperatura ordinară, se constată o creștere inițială a vitezei de coroziune, datorită scăderii viscozității $\eta$ cu temperatura, și deci creșterii coeficientului de difuzie $D$, respectîndu-se regula $D \cdot \eta = \text{const}$. După depășirea temperaturii de cca 80°C, pe măsura apropierii de temperatura de fierbere a apei, viteza de coroziune scade, deoarece scade vertiginos solubilitatea oxigenului în apă. Constatarea este valabilă pentru sistemul deschis, spre deosebire de cel închis, unde viteza coroziunii variază monoton crescător cu temperatura (fig. 27). La Zn, maximul vitezei de coroziune se observă între 60 și 70°C, și se datorează, probabil, în principal, unei modificări structurale a oxidului de zinc, corelată cu creșterea considerabilă a potențialului de coroziune a zincului, cu temperatura. Efectul concentrației saline este similar; maximul se înregistrează la concentrația NaCl din apa de mare. La concentrații mai mari viteza de coroziune scade, din cauza micșorării solubilității și a coeficientului de difuzie a oxigenului (fig. 28). În condiții de curgere, efectul apei sau al soluțiilor apoase este mai pronunțat decît în regim static, deoarece stratul de difuzie $\delta$ este mai subțire în primul caz decît în al doilea, și deci transportul oxigenului este facilitat ($i_l$ crește). Depășind regimul laminar, se înregistrează un salt brusc al coroziunii, la o viteză critică $V_{crit}$, corespunzătoare unui număr Reynolds critic (regim turbulent); rezultă așa-numita coroziune de eroziune sau de turbulență (fig. 29), după care, o nouă creștere a vitezei de coroziune este asociată cu apariția coroziunii prin cavitație.

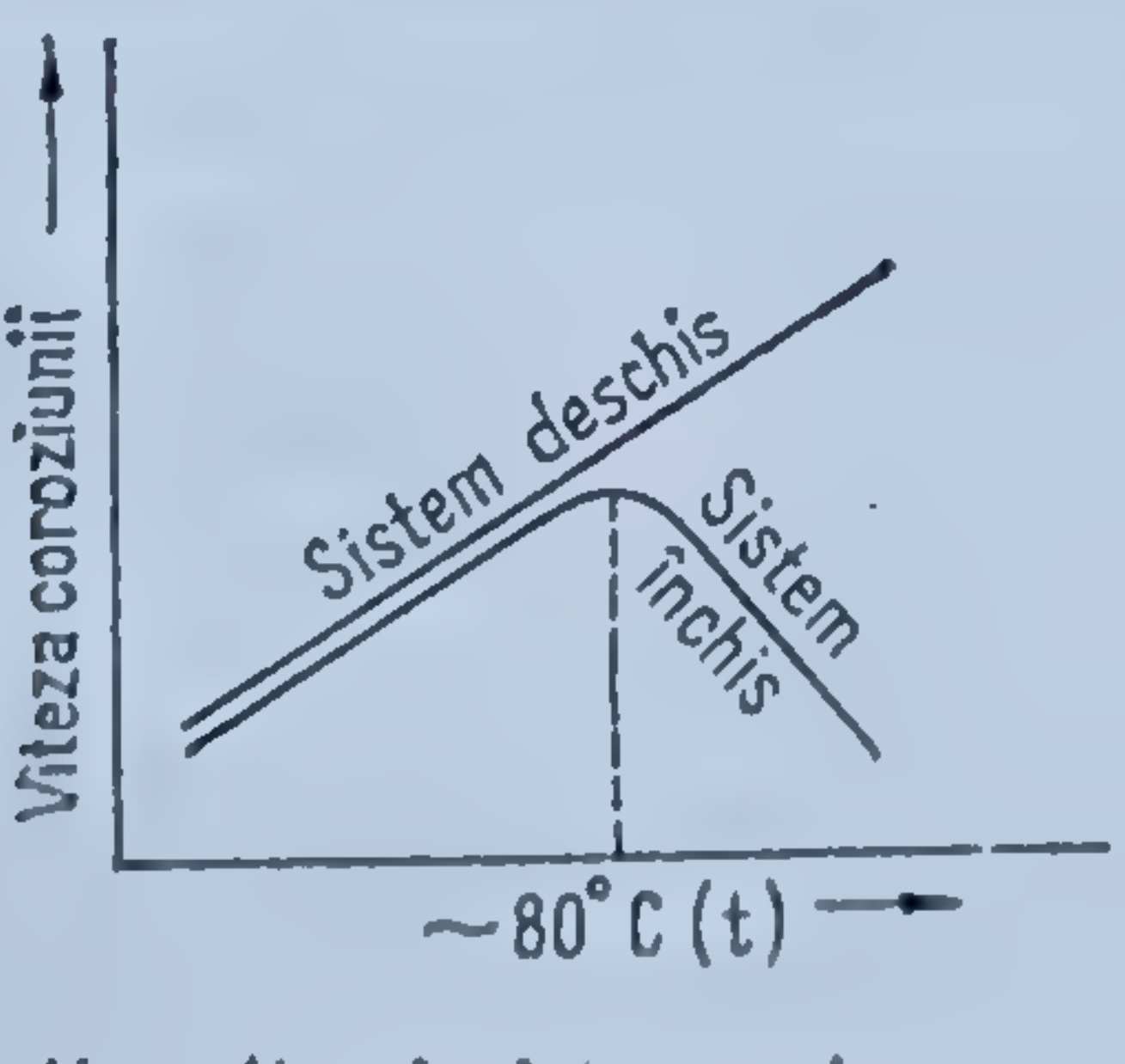


Fig. 27. Variația vitezei de coroziune cu temperatura.

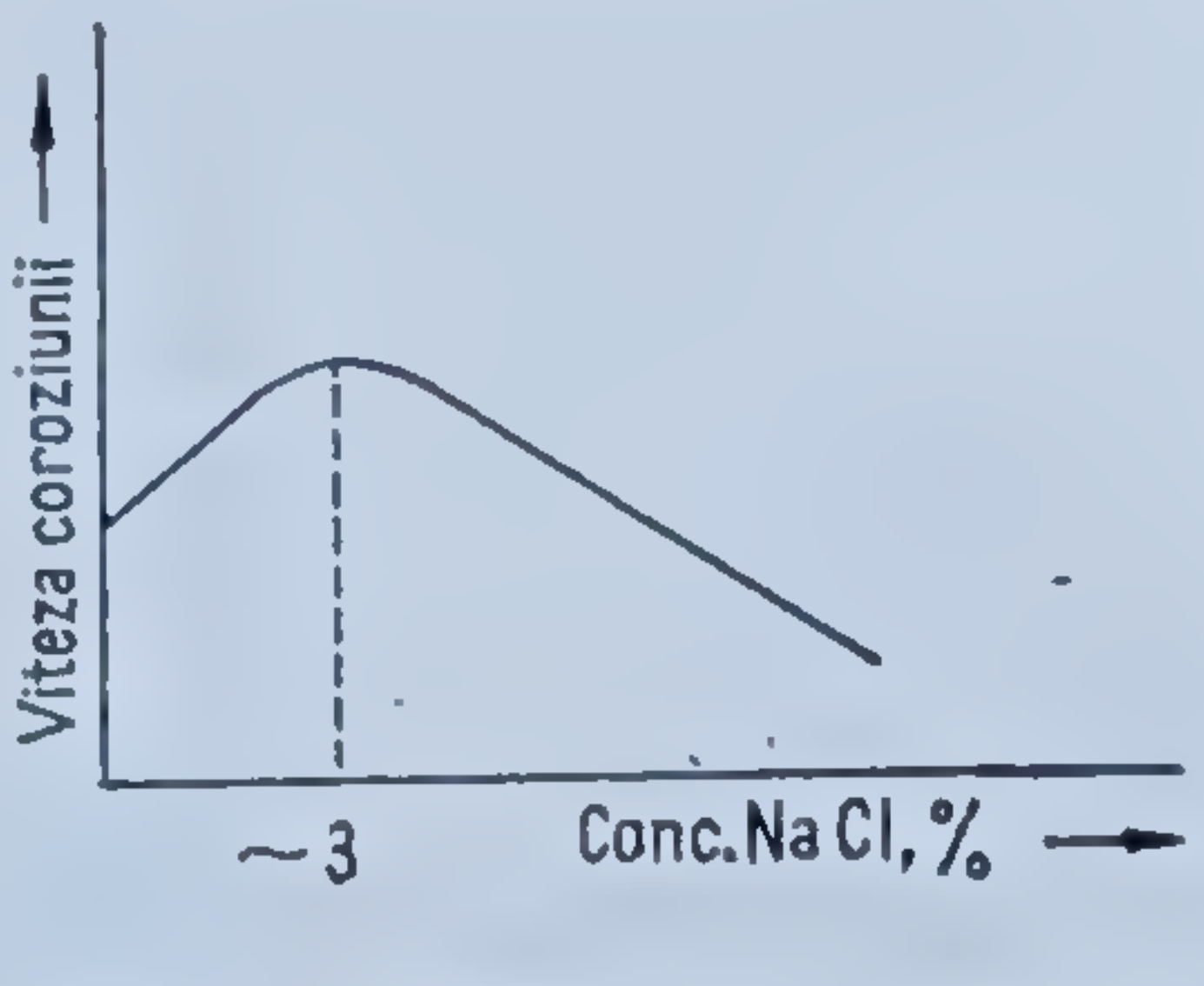


Fig. 28. Influența concentrației saline asupra vitezei de coroziune.

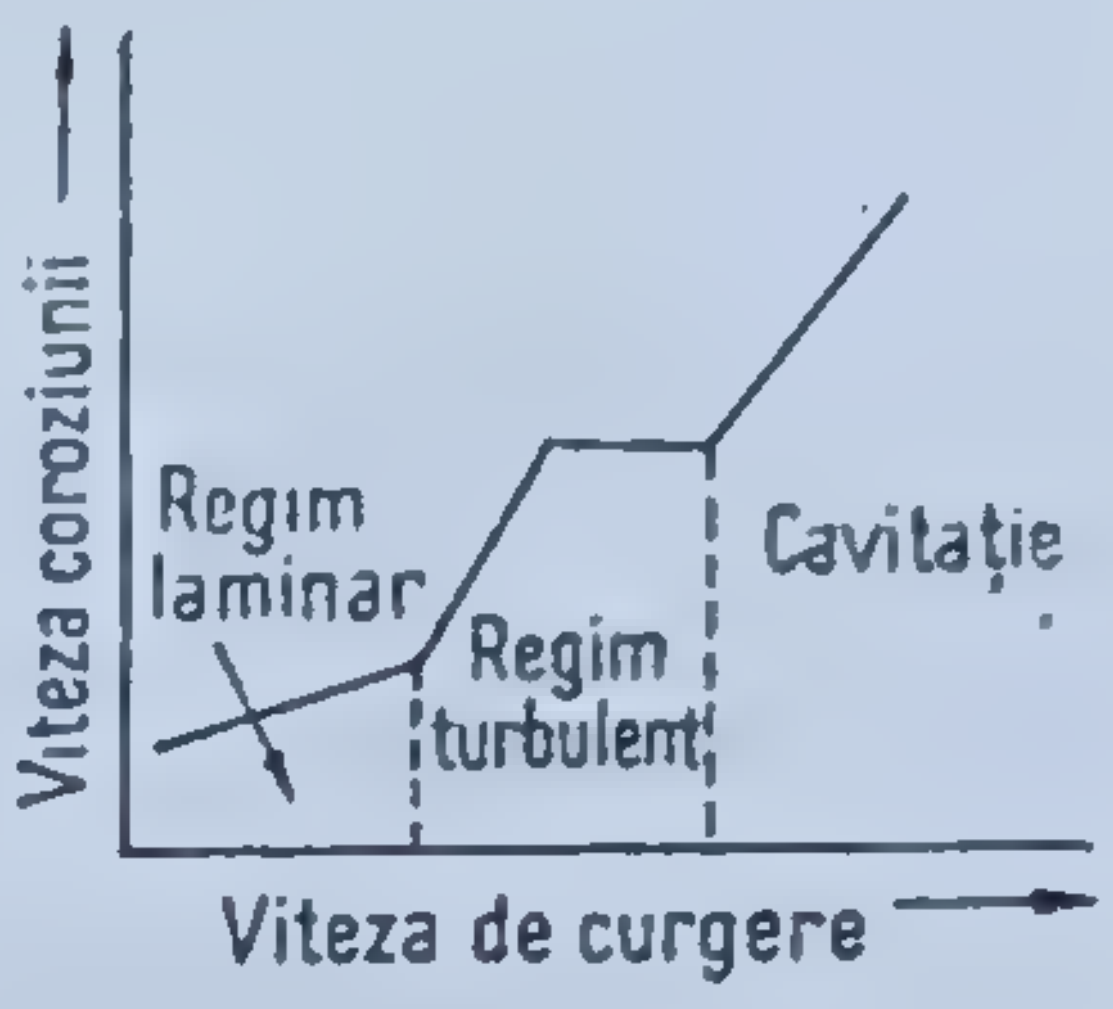


Fig. 29. Influența vitezei de curgere asupra coroziunii.

**Tipuri de coroziune electrochimică.** Datorită diferențelor de comportament electrochimic dintre metale, contactul nemijlocit cu soluții de electroliți (mediu corosiv) declanșează procese de electrod specifice pilelor galvanice; metalul mai nobil joacă rol de catod, polarizîndu-se pozitiv, iar celui bazic îi revine rolul de anod (se oxidează), polarizîndu-se negativ. (Într-o formă elementară, de la Rive a elaborat teoria coroziunii prin pile locale, bazată tocmai pe acest comportament.) Considerînd dimensiunea drept criteriu de clasificare, se pot distinge macro-, micro- și submicropile. Prezența macropilelor galvanice este trădată de macroatacul localizat, așa cum se constată la pilele rezultate prin aerarea diferențială și la pilele galvanice ce se formează prin asocierea a două metale diferite. Micropilele se formează în interiorul piesei metalice și se constată la inițierea coroziunii intercristaline, a coroziunii selective, a coroziunii sub tensiune (stress), a pittingului, a coroziunii grafitice și a celei de strat (sau coroziune prin exfoliere). Atacul corosiv este localizat, spre deosebire de cazul submicropilelor, cînd coroziunea este generală.

*Coroziunea (galvanică) prin micropile.* Observată la contactul dintre două metale diferite, ca reprezintă poate cel mai bine cunoscut gen de coroziune. Exemple de asemenea coroziune oferă contactele dintre cupru și alamă în schimbătoare de căldură, dintre alamă și fier galvanizat, cînd zincul (în cel dintîi caz) și zincul și fierul (în cel de-al doilea caz) devin anozi și deci se distrug; aceleiași categorii îi aparține și coroziunea pe care o suferă oțelul carbon aflat în contact cu oțel inoxidabil. Cuprul metalic poate cauza o coroziune galvanică indirectă atunci cînd există condiții pentru ionizarea lui și depunerea ulterioară (sub formă de metal) pe metale bazice (mai active electrochimic). Efectele galvanice sînt neglijabile atunci cînd diferența $\Delta\varepsilon$ dintre potențialele de electrod, măsurate în condițiile concrete date, diferă cu mai puțin de 50 mV. De menționat că potențialele de electrod măsurate diferă de cele standard și că, de aceea, metalele se înșiruie altfel în seria galvanică standard (v. tabelul 3). Pe această bază este posibilă explicarea inversiunii Al—Zn, cel dintîi comportîndu-se, de obicei, mai nobil decît cel de-al doilea și cauzînd coroziunea stratului de zinc de pe oțelul galvanizat, în așa-numitele cabluri Feral: după consumarea zincului, fierul neacoperit interacționează cu Al, rolurile inversîndu-se, acesta din urmă devenind anod. Datele tabelului scot în evidență și înnobilarea cu cca 2 V a Ti, bazată pe formarea stratului

*Tabelul 3*

**Comparaţie între potenţialele ε, de coroziune, măsurate în soluţii de NaCl 3% (serie galvanică), potenţialele normale standard $\varepsilon^0$ ale unor metale şi potenţialele ε′ ale electrozilor de speciă a doua construiţi cu acestea.**

| Metalul | ε(V/EHN) | Metalul/ specie ionică | $\varepsilon^0_{M^{z+}/0}$ (V/EHN) | Electrod de specia a doua (la $pH = 7$) | ε′(V/EHN) |
|---|---|---|---|---|---|
| Pt | 0,47 | $Pt^{2+}/0$ | 1,20 | PtO/Pt | 0,57 |
| Ti | 0,37 | $Ag^{+}/0$ | 0,80 | AgCl/Ag | 0,22 |
| Ag | 0,30 | $Cu^{2+}/0$ | 0,34 | $Cu_2O/Cu$ | 0,05 |
| Cu | 0,04 | $H^{+}/0$ | 0 | $H_2O/H_2$ | −0,414 |
| Ni | −0,03 | $Pb^{2+}/0$ | −0,13 | $PbCl_2/Pb$ | −0,27 |
| Pb | −0,27 | $Ni^{2+}/0$ | −0,25 | NiO/Ni | −0,30 |
| Fe | −0,40 | $Fe^{2+}/0$ | −0,44 | FeO/Fe | −0,46 |
| Al | −0;53 | $Zn^{2+}/0$ | −0,76 | ZnO/Zn | −0,83 |
| Zn | −0,76 | $Ti^{2+}/0$ | −1,63 | $TiO_2/Ti_2O_3$ | −0,50 |
|  |  | $Al^{3+}/0$ | −1,67 | $Al_2O_3/Al$ | −1,90 |

de oxid pasivant, avînd excelente proprietăţi anticorosive; acelaşi efect se constată şi la Al, dar deplasarea nu este decît de ~ 1 V. Raportul dintre suprafeţele anodică şi catodică este esenţial în determinarea vitezei de coroziune; se preferă o valoare cît mai mare a acestui raport, recomandîndu-se ca piesele de mică suprafaţă şi volum (şuruburi, bolţuri, suduri etc.) să fie executate dintr-un metal mai nobil (de exemplu, din oţel aliat cu Cr şi Ni, dacă structura de bază este din oţel carbon). În acest caz piesele vor fi protejate catodic. Uneori diferenţe de potenţial apreciabile (criteriu termodinamic), nu sînt capabile să întreţină viteze de coroziune mari din cauza unor obstacole generate de constituirea unor filme oxidice pe zonele catodice, aşa cum se observă la titan. Efectele galvanice se constată şi la coroziunea atmosferică, fiind mai pronunţate în condiţii marine şi mai atenuate în atmosfera urbană sau în cea industrială blîndă (încărcătură poluantă modestă). De menţionat că în absenţa ionilor hidrogen sau a oxigenului dizolvat, necesari pentru depolarizarea catodică, nu se constată coroziune galvanică. De aceea, în sistemele de încălzire centrală, unde apa fierbinte circulă în volum închis — practic dezaerat —, prezenţa cuprului alături de fier nu cauzează efecte corosive deosebite.

*Pile de concentraţie cu oxigen.* Atunci cînd o piesă metalică se găseşte în contact cu un electrolit în care accesibilitatea oxigenului de-a lungul piesei este diferită, se formează o pilă galvanică de concentraţie (sau o pilă cu aerare diferenţială). Zonele metalice aflate în contact cu oxigenul în concentraţie mai mare formează catodul (polul pozitiv al) pilei, iar concentraţia de oxigen inferioară se găseşte la anodul (polul negativ al pilei. Coroziunea datorată oxigenării diferenţiale este frecvent întîlnită în practică, în special în apă neutră sau în picătură, observată la aşezarea unei picături de soluţie de NaCl pe o placă de fier. Atacul are loc în centrul limitei picătură-placă şi se explică prin aerarea deficitară a zonei centrale: zona periferică a picăturii beneficiind de exces de oxigen, procesul catodic generează ioni $OH^-$, iar creşterea de $p$H aferentă acţionează pasivant asupra fierului (oţelului). Corespunzător, spre centrul picăturii, concentraţia de oxigen este deficitară, ceea ce facilitează constituirea unei zone anodice (negative), unde fierul (oţelul) se corodează. Produsul de coroziune iniţial este $Fe(OH)_2$, avînd o dispunere circulară, în zona intermediară spre care difuzează şi migrează ionii $Fe^{2+}$, formaţi la anod (centru), şi ionii $OH^-$, apăruţi în zona catodică periferică (fig. 30); reactivul feroxil ($K_3Fe(CN)_6$ + + fenolftaleină) permite vizualizarea zonelor anodică (albastru) şi catodică (roşu). Dacă picătura se plasează într-un cîmp magnetic vertical, ea se va roti datorită interacţiunii curenţilor de coroziune radiali cu cîmpul magnetic (experienţa lui Blaha, 1930). În prezenţa oxigenului atmosferic, $Fe(OH)_2$ se oxidează la oxidul hidratat feric (rugină). Deoarece transportul ionic al curentului de coroziune revine în principal ionilor $Na^+$ şi $Cl^-$, ionii $Fe^{2+}$ formaţi în punctul central se concentrează şi pot precipita. Concentrarea menţionată se întîlneşte şi la coroziunea în punct (pitting), observată la piesele scufundate în apă sau sol, sau la atacul local atmosferic. Accesul neuniform al oxigenului este foarte frecvent întîlnit în soluţii apoase neutre şi generează, pe lîngă coroziunea în picătură, şi aşa-numita coroziune în crevase (crăpături), adică atacul corosiv în fisura existentă între două piese metalice aflate în contact sau între o piesă metalică şi un corp nemetalic. Accesul oxigenului în aceste crevase fine este deficitar, metalul devenind anod, iar porţiunea de metal expusă la aer constituind catodul pilei de concentraţie. Aeraţia deficitară se observă cînd pe piesa metalică, aflată în apă sau soluţie apoasă, se depun nisip, resturi, hîrtie sau alte lucruri asemănătoare (coroziune de depunere). În toate exemplele citate coroziunea are loc tocmai în acele zone în care accesul mediului corosiv (soluţie apoasă oxigenată) este împiedicată; situaţia, aparent paradoxală, are explicaţia electrochimică menţionată anterior. Dacă o structură metalică este parţial scufundată în apă sau într-o soluţie apoasă, se poate observa atacul corosiv la limita de separare apă/aer. Datorită poziţiei sale, acestui gen de distrugere i se spune coroziune la linia de plutire. Zona corespunzătoare meniscului datorat tensiunii superficiale este sediul reacţiei catodice (de reducere a oxigenului atmosferic), iar în soluţia apoasă, nu mult sub linia de demarcaţie apă/aer, se constată atacul fierului (metalului, v. fig. 31). Această explicaţie stă la baza coroziunii observate la stîlpii de oţel îngropaţi în sol sau în platforma terestră submarină, în zona situată sub nivelul mării. Aerarea diferenţială cauzează şi coroziunea filiformă (produsul de coroziune apare sub formă neregulată, avînd fineţea firului de păr), care se constată pe piesele de oţel acoperite în scopuri protectoare cu vopsele, lacuri sau cauciuc

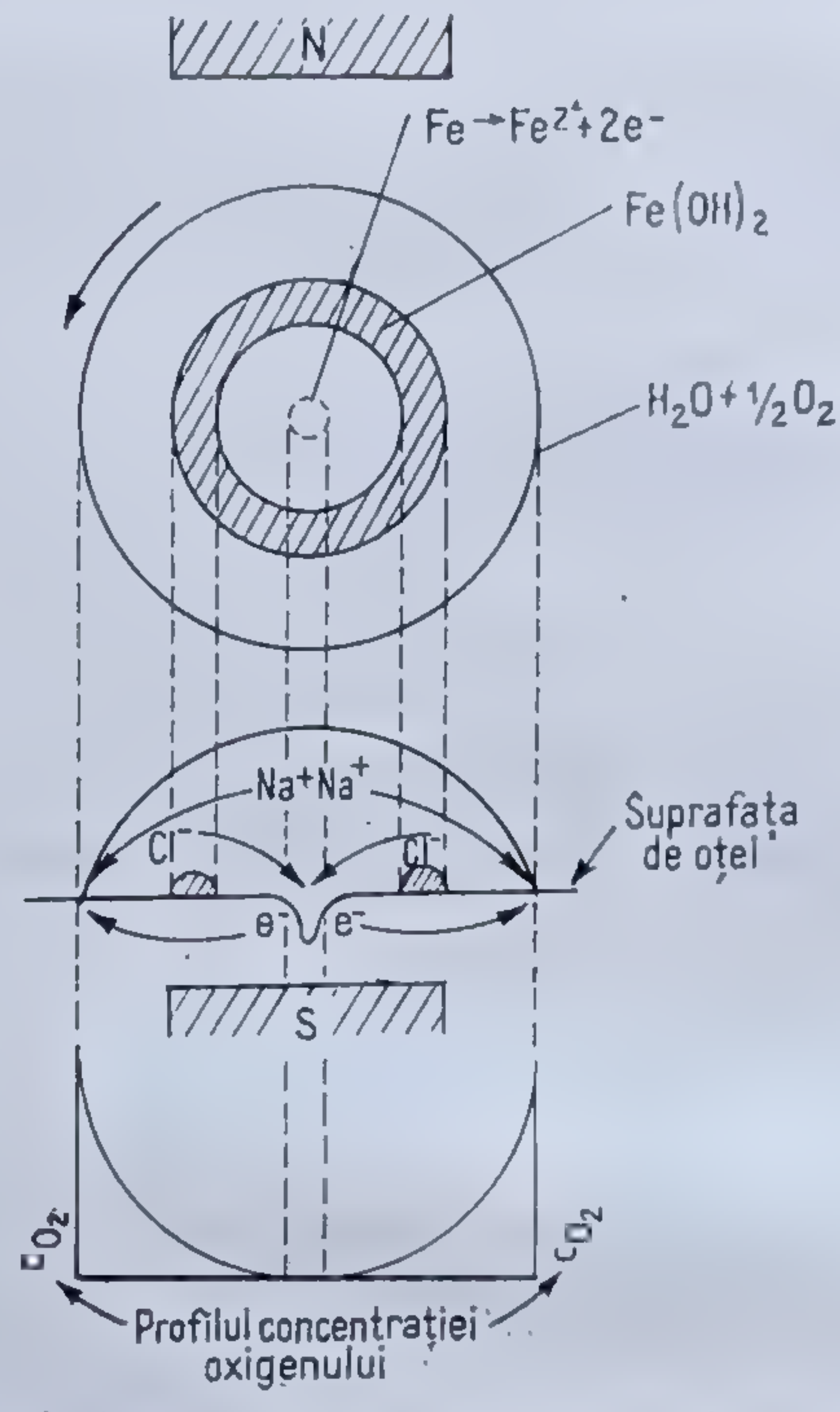


Fig. 30. Coroziunea în picătură; sînt reprezentate poziţiile polilor magnetici, sensul de rotaţie a picăturii şi profilul concentraţiei oxigenului.

(fig. 32). Coroziunea filiformă se datorează infiltrării prin capilaritate a unor soluții concentrate de electrolit sub straturile menționate. La limita stratului protector, unde accesul oxigenului este nestînjenit, se formează zona catodică. Infiltrarea este facilitată de apariția mediului alcalin (ioni $OH^-$) atît prin coborîrea tensiunii superficiale a soluției, cît și prin saponificarea și deslipirea ulterioară a filmului de vopsea de pe structura metalică protejată.

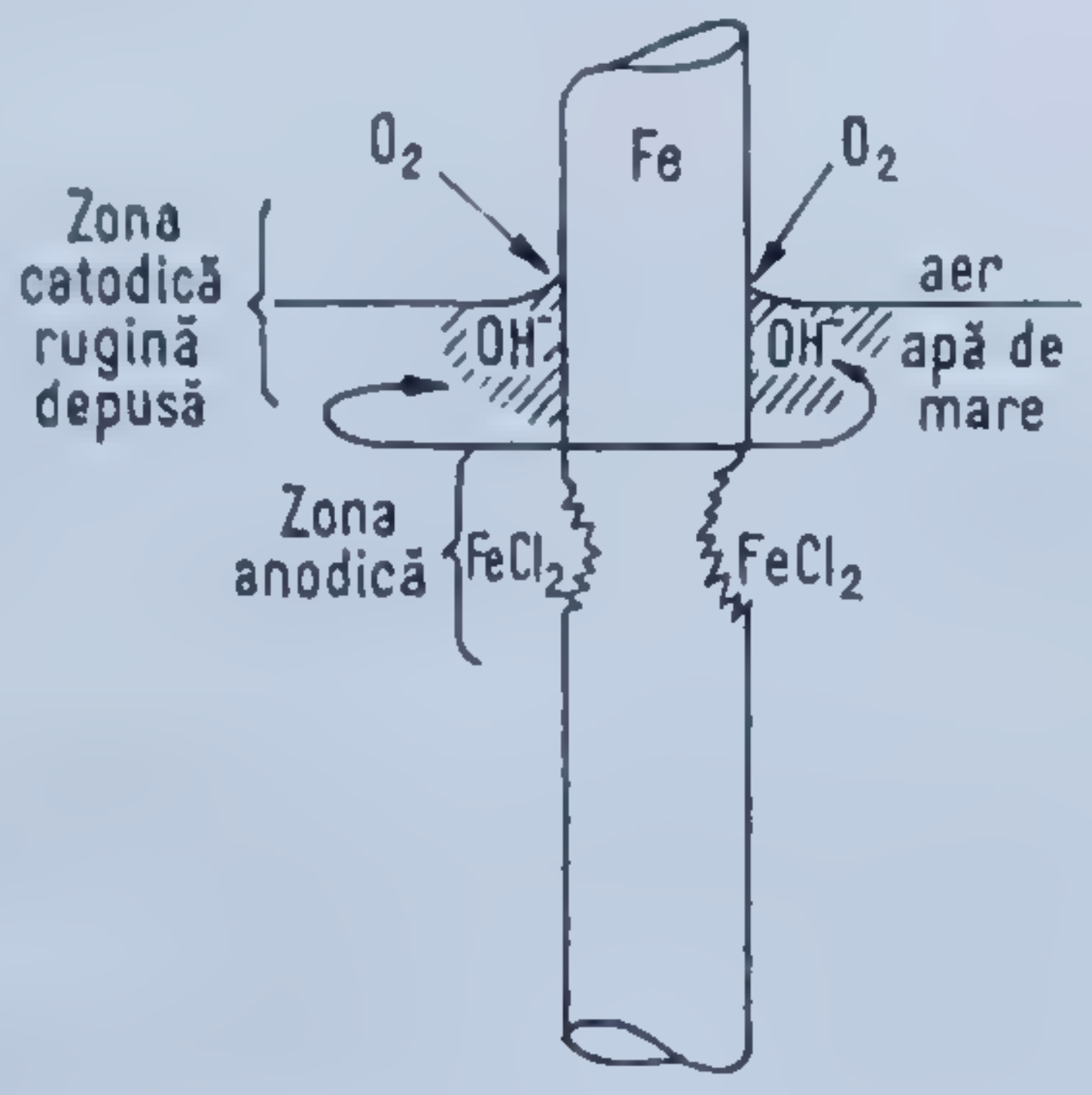


Fig. 31. Coroziune la linia de plutire generată de aerare diferențială.

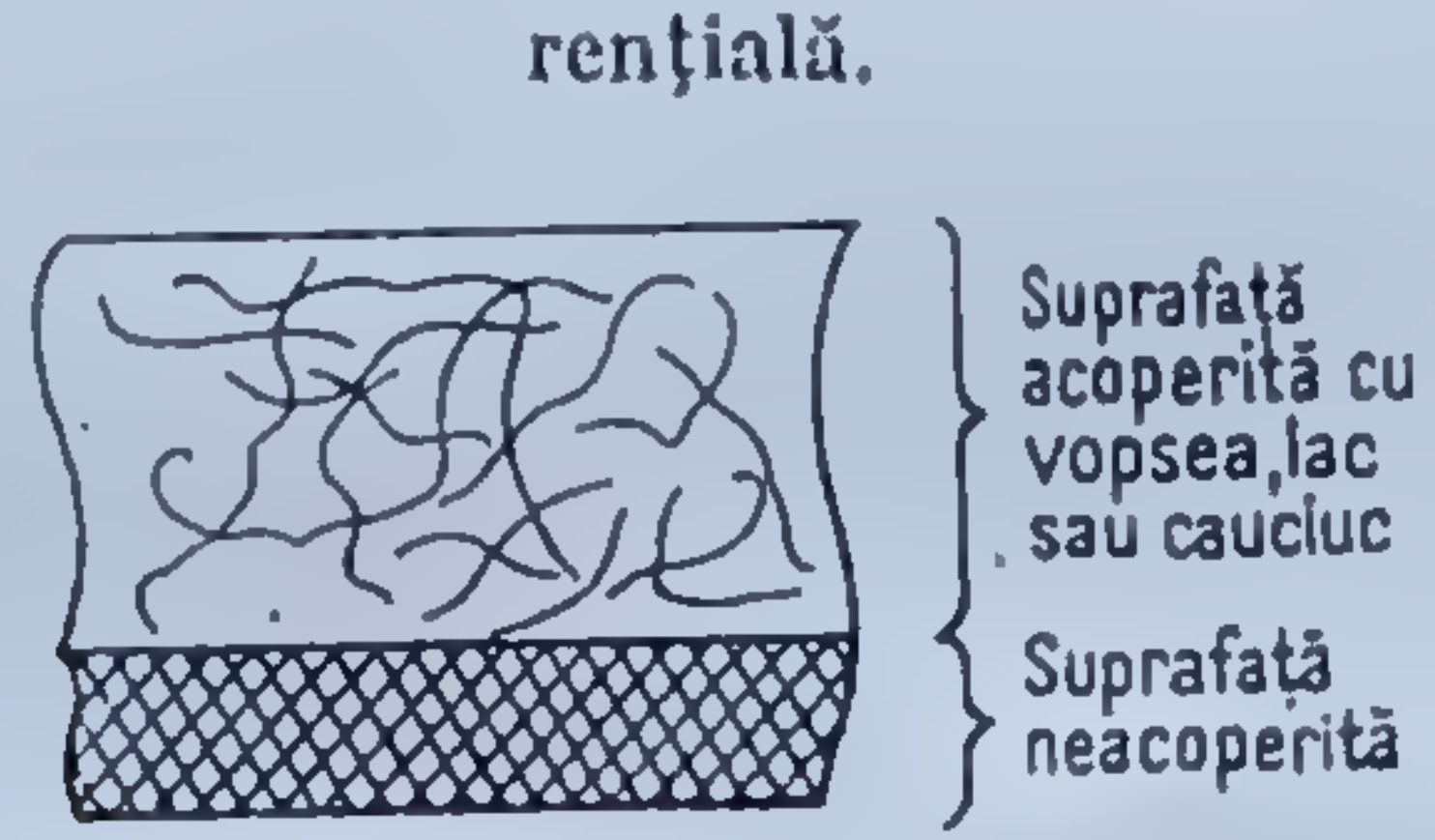


Fig. 32. Coroziune filiformă.

*Pile de concentrație cu ion metalic.* Sînt specifice pentru cupru și aliajele de cupru, în contact cu fluide în mișcare turbulentă. Părțile de suprafață expuse fluidului avînd mișcare mai rapidă vor fi polarizate negativ și deci vor funcționa anodic datorită unui transport mai rapid al ionilor $Cu^{2+}$ de la metal.

*Pile formate prin defecte ale filmului de oxid pasivant.* Pile locale activ-pasive se pot forma și pe suprafața discontinuu pasivată cu oxid a unui metal, avînd la origine neomogenități din metal (faze secundare în aliajele de aluminiu, incluziuni de sulfură în oțel). Ele cauzează coroziunea prin puncte (pitting) și apariția de crevase și precipitate la limita dintre granule, soldate cu coroziune intercristalină și fracturarea prin coroziune sub tensiune (stress). Pila activ-pasivă poate să se formeze și în urma uzinării unor piese metalice, de exemplu între suprafața metalică și zgura de laminor, atunci cînd aceasta din urmă prezintă discontinuități. Dar, deoarece diferența de potențial dintre zonele active și pasive nu este suficientă pentru a întreține reacția de distrugere corosivă, prezența unor depolarizanți (de exemplu, oxigenul dizolvat sau un alt acceptor de electroni) facilitează coroziunea. În cazul particular (destul de frecvent întîlnit) al oxigenului dizolvat, pila activ-pasivă se transformă într-o pilă de concentrație de oxigen (pilă cu aerare diferențială). Principalele tipuri de coroziune pe care le generează apariția pilelor activ-pasive sînt pittingul, crevasele și coroziunea intercristalină.

*Pittingul* este un gen de coroziune localizată, observată, de regulă, pe suprafețe oxidate. El este condiționat de anioni activatori ($Cl^-$, $S^{2-}$) și de agenți de oxidare care stimulează reacția catodică ; suprafața catodică se caracterizează printr-un suprapotențial mic. Instalarea atacului prin pitting reclamă atingerea unei limite minime de potențial (potențial de pitting sau de străpungere, fig. 33), situată în domeniul de pasivare al metalului. Momentul inițial este marcat de adsorbția speciei anionice activatoare ($Cl^-$, $S^{2-}$) în anumite puncte ale filmului de oxid superficial (precipitat de fază secundară, incluzie de zgură). Atingerea ulterioară a potențialului de pitting ($\varepsilon_{pit}$) creează condiții pentru penetrarea ionului $Cl^-$ în stratul de oxid, urmată de solubilizarea acestuia din urmă (oxiclorura formată este solubilă) și procesul continuă autocatalitic, cu viteză mare. El este frecvent întîlnit la oțelul inoxidabil aflat în contact cu soluții ce conțin ioni $Cl^-$, dar și la oțelul carbon ce conține incluziuni de sulfură ; în fig. 33 este schițat mecanismul autocatalitic al pittingului pe aluminiu. Datele experimentale și fig. 33 scot în evidență următoarele autocondiționări ale pittingului, în diversele zone specifice : în zona de pitting, cu efecte opuse repasivării, se constată o creștere a concentrației ionilor $Cl^-$, antrenați prin migrație, o acidifiere generată de hidroliza ionului metalic asociată cu o creștere locală a potențialului de pasivare, o bună conductanță ionică și o accesibilitate modestă a oxigenului, datorată concentrației saline mari ; la gura punctului de coroziune se observă formarea unei cruste de hidroxid, capabilă să întrețină acțiunile anterioare și să contracareze diluarea soluției din craterul format ; în zona înconjurătoare punctului de coroziune, cu efecte de atenuare a coroziunii, se constată protecția catodică prin curentul de coroziune, pasivarea prin compuși alcalini rezultați în procesul catodic de depolarizare, în special în prezența $Ca(HCO_3)_2$, depunere de metale nobile (Cu) pe catozi locali, mărindu-le eficiența și menținerea potențialului catodic deasupra potențialului $\varepsilon_{pit}$ ; corespunzător, potențialul anodic în zona (punctul) de coroziune se menține în zona activă (v. fig. 40), datorită

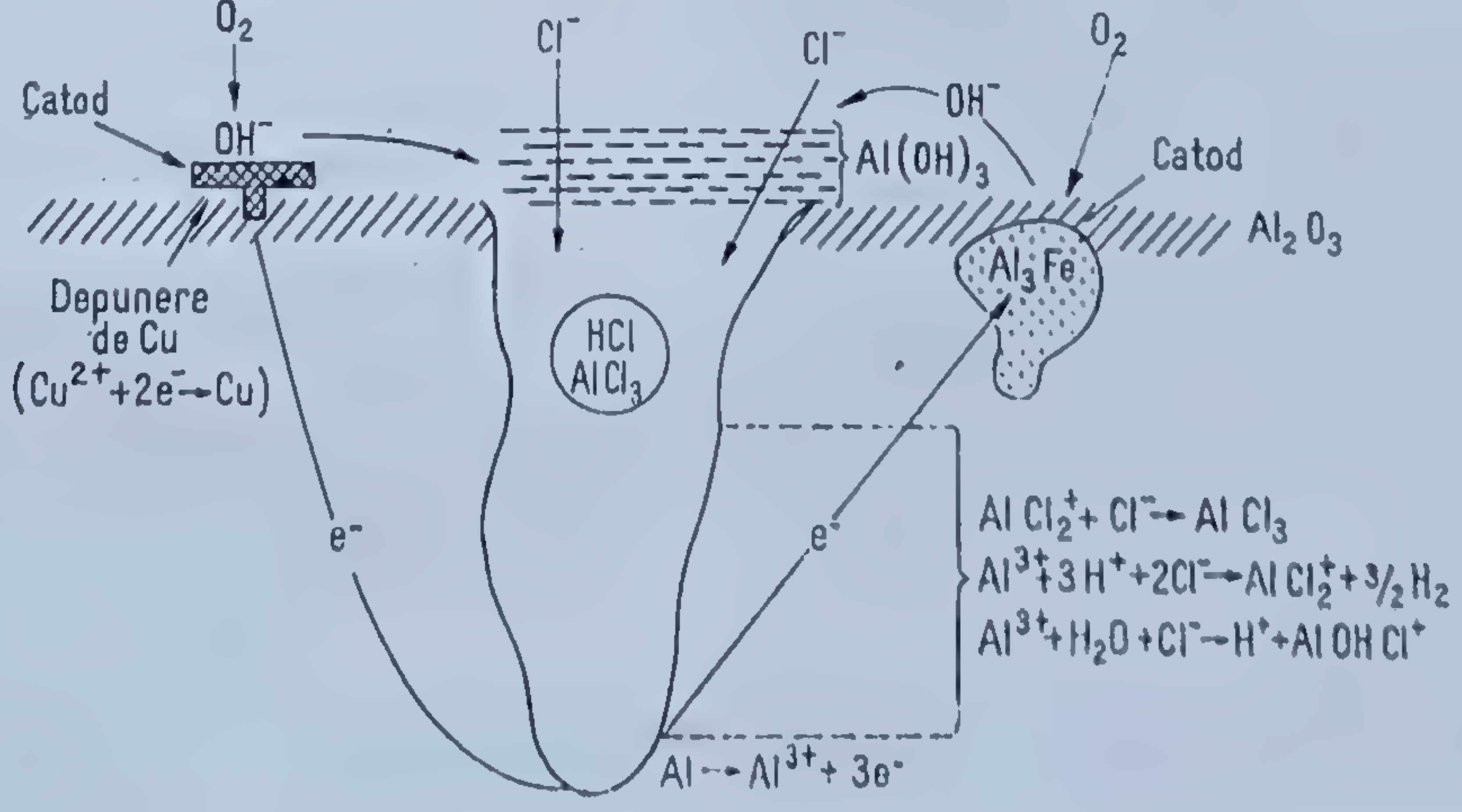

$O_2$
Catod
$OH^-$
Depunere de Cu
$(Cu^{2+}+2e^- \rightarrow Cu)$
$Cl^-$
$Cl^-$
$OH^-$
$Al(OH)_3$
$O_2$
Catod
$Al_2O_3$
$Al_3Fe$
HCl
$AlCl_3$
$e^-$
$e^-$
$AlCl_2^+ + Cl^- \rightarrow AlCl_3$
$Al^{3+} + 3H^+ + 2Cl^- \rightarrow AlCl_2^+ + 3/2\, H_2$
$Al^{3+} + H_2O + Cl^- \rightarrow H^+ + AlOHCl^+$
$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

Fig. 33. Mecanismul autocatalitic al pittingului pe aluminiu.

creşterii locale a potenţialului de pasivare din punct, menţionată anterior. Remedierea coroziunii prin punct (pitting) de pe structurile din aluminiu se realizează prin: diminuarea conţinutului de Si, Fe şi Cu, care dau precipitate nobile (catozi locali de Si, $FeAl_3$, Cu sau $CuAl_2$), alierea cu Mn sau Mg, capabili să se combine cu Fe şi Si pentru a genera faze mai puţin nobile, evitarea temperaturilor de călire apropiate de 500°C, unde se înregistrează un maxim al precipitatelor catodice şi acoperirea aliajelor de aluminiu cu aluminiu pur, rezistent la pitting. În ceea ce priveşte oţelul carbon, apariţia coroziunii în puncte se caracterizează prin formarea deasupra punctului a unor excrescenţe (negi) constituite din straturi concentrice şi de concentrarea unor săruri în conul de coroziune ($FeCl_2$, în mediu marin, sau $FeSO_4$, în mediu industrial). Mecanismul *coroziunii în crevase* şi al atacului sub depunerile de pe suprafaţa metalelor este similar cu mecanismul pittingului şi are la bază aerarea deficitară în crevasă (sau sub depunere), apariţia reacţiei anodice în această zonă şi a celei catodice pe suprafaţa liberă, bine aerată; filmul de oxid pasivant dispare în crevasă (sau sub depunere). În cazul oţelului sau al oţelului inox, ionii rezultaţi în zona deficitară în oxigen ($Fe^{2+}/Fe^{2+} + Cr^{3+}$) hidrolizează, acidifiind soluţia la un $p$H cuprins între 3 şi 4, potenţialul de pasivare (Flade) creşte, iar zona este menţinută în stare activă, deşi diferenţa de potenţial dintre crevasă (anod) şi suprafaţa aerată (catod) nu depăşeşte 50—100 mV (fig. 34). Coroziunea în crevase a oţelului inoxidabil este condiţionată de prezenţa unui agent oxidant (de obicei, oxigen) care formează o pilă de concentraţie, de prezenţa unui ion activator al coroziunii ($Cl^-$) şi o capacitate tampon mediocră, care să permită apariţia unei diferenţe de $p$H apreciabile între crevasă şi zona aerată. În sfîrşit, *coroziunea intercristalină* sau *intergranulară* este foarte frecvent întîlnită la oţelul austenitic 18/8 avînd conţinut scăzut (0,08—0,10%) de carbon. Aceste sorturi de oţel se corodează, în diverse medii, cu uşurinţă, dacă au fost încălzite în domeniul de temperatură cuprins între 400 şi 800°C sau dacă se răcesc lent în acelaşi domeniu termic. Atacul corosiv localizat intergranular produce, în final, pulverizarea metalului şi este specific mediilor acide sau cu conţinut de $Cl^-$ (ape saline, apa mării). Decelarea lui se face cu o soluţie ce conţine $H_2SO_4$, $CuSO_4$ şi pulbere de cupru (test Strauss) sau prin călire potenţiostatică. Coroziunea intercristalină a oţelurilor austenitice este des întîlnită lîngă suduri, unde atingerea zonei termice critice este inerentă. Coroziunea intercristalină s-ar datora precipitării carburii de crom $Cr_{23}C_6$ la limita de separare a granulelor. Formarea acesteia cauzează o sărăcire în crom a zonei limitrofe (fig. 35) şi deci o capacitate de pasivare diminuată. De aceea, metodele de prevenire a ei urmăresc fie eliminarea carburii, fie evitarea formării carburii. Ele constau în dizolvarea carburii de crom prin tratament termic la temperaturi superioare domeniului menţionat, urmată de răcirea rapidă; din păcate, metoda este aplicabilă numai unor piese mici. O altă cale constă în micşorarea conţinutului de carbon la 0,05—0,02 %; un oţel austenitic ce conţine mai puţin de 0,02 % carbon (aşa-numitul oţel ELC) nu mai este expus coroziunii intergranulare, nici după o călire îndelungată la 700°C. Adaosul de stabilizatori (Ti sau Nb) în concentraţie de 5, respectiv de 10 ori mai mare decît C are efecte benefice, deoarece afinitatea acestora pentru C este superioară; menţinerea oţelului în zona termică primejdioasă determină formarea carburilor de Ti sau Nb, cromul este protejat şi coroziunea evitată. În acelaşi sens acţionează şi crearea condiţiilor pentru generarea de insule feritice în austenită, prin modificarea raportului dintre conţinuturile de Cr şi Ni din oţel; precipitarea carburilor are loc în interiorul insulelor feritice, neafectînd cromul la limitele intercristaline.

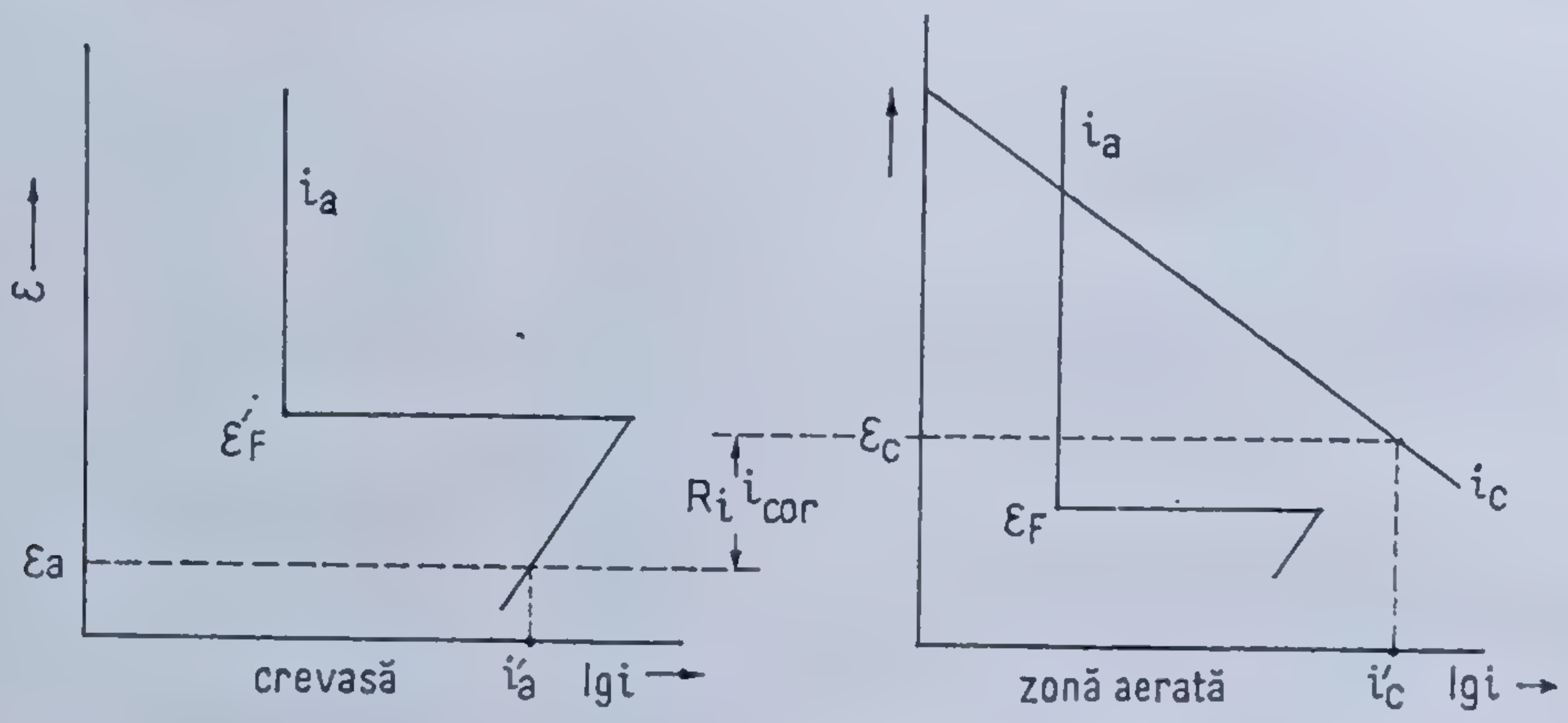


Fig. 34. Curba de polarizare la coroziune în crevase, în cazul unei piese de oţel inoxidabil, în soluţie aerată de NaCl:
$i'_a = i'_c = i_{cor}$; $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{c'} - \varepsilon_a = R_i\, i_{cor}$; se observă că în crevasă potenţialul de pasivare este mai mare din cauza $p$H-ului mai acid.

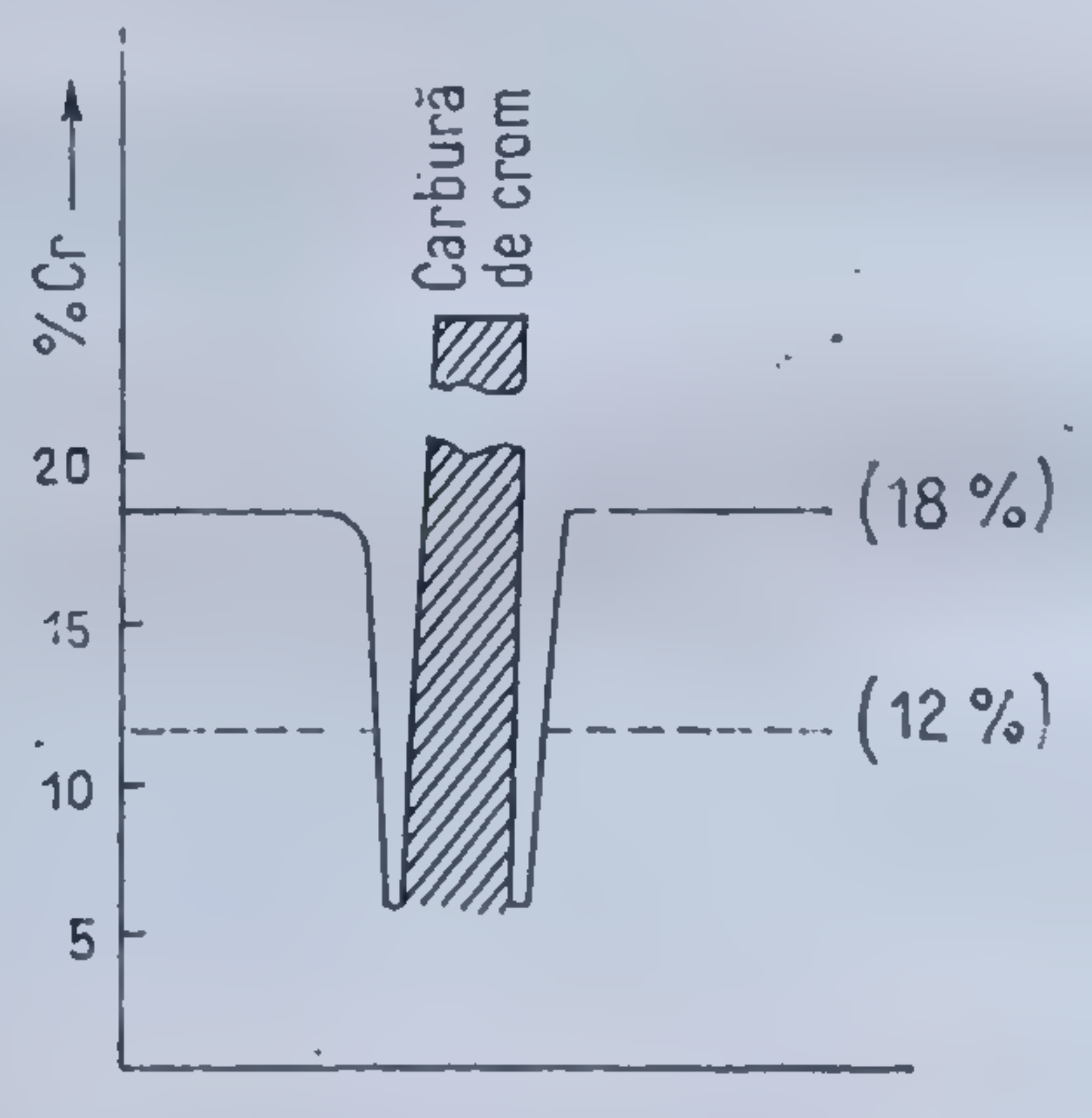


Fig. 35. Variaţia concentraţiei la limita de separare a granulelor într-un oţel inox 18/8; formarea carburii generează micşorarea concentraţiei de Cr sub limita pasivării (12 %).

*Pile electrolitice.* Coroziunea prin pile electrolitice apare la protecţia catodică realizată cu anod insolubil sau la distrugerea cauzată prin curenţi vagabonzi. Pentru cea dintîi alternativă se recurge la grafit (soluţii ce conţin $Cl^-$), $PbO_2$ (conţinut de $SO_4^{2-}$) sau alte materiale avînd conductanţă electronică. Curenţii vagabonzi sînt cauzaţi, în general, de o sursă de curent continuu. Mari pagube se înregistrează în vecinătatea instalațiilor de sudare electrică, mai ales atunci cînd circuitul este închis prin împămîntare sau atunci cînd curentul din electrod, trecînd prin obiectul de sudat, revine la generator. Curenți vagabonzi se înregistrează și în solul situat sub șinele tramvaielor sau ale trenurilor electrice. Curentul alternativ, mai ales atunci cînd are frecvența mică, așa cum se întrebuințează în alimentarea trenurilor electrice, este foarte periculos, deoarece metalul dizolvat în cursul perioadei anodice nu mai este depus în cursul perioadei catodice. *Micropile galvanice.* Metalele sau aliajele conțin în compoziția lor zone avînd compoziție variabilă, ceea ce, din punct de vedere electrochimic, este echivalent cu potențiale de electrod variabile. Grafitul din fonta cenușie sau cementita din fonta albă și din oțelul carbon constituie exemple de componente catodice. Dacă aceste componente se găsesc în cantități foarte mici, ele se numesc și precipitate sau faze secundare ; carburile (menționate anterior) sau compușii intermetalici formați în timpul tratamentului termic al aliajului reprezintă asemenea exemple. Asemenea precipitate nu se decelează în metalele pure sau în aliajele omogene, dar sînt aproape permanent prezente la limita de separare dintre granulele din metal. În ele predomină componente sau impurități ușor fuzibile sau avînd energii de rețea superioare. Caracterul mai puțin nobil al limitei de separare intergranulară este atestat de atacul corosiv (coroziune intercristalină) ce se constată la călire. Coroziunea grafitică (grafitare sau spongioză) reprezintă un exemplu tipic de coroziune galvanică prin micropile la fonta cenușie, aflată în contact cu apa sau cu solul umed ; fierul, transformat în rugină, constituie, împreună cu solzii de grafit o masă spongioasă, lipsită de rezistență mecanică. Coroziunea în strat sau exfoliere se constată la modificarea compoziției în aceeași fază și este specifică pieselor laminate (de exemplu, aliaje Cu—Al). Atacul, avînd natură adeseori intercristalină, poate genera produși voluminoși de coroziune, care cauzează întreruperea stratului superficial (fig. 36). S-ar părea că și la coroziunea selectivă (dizolvarea componentului mai bazic într-un aliaj binar, cum ar fi zincul în alamă) distrugerea are la origine variații locale ale compoziției. Deoarece metalul mai nobil este depus, procesul generează o pilă galvanică, avînd metalul mai nobil catod și aliajul anod. În general, coroziunea selectivă este prezentă la aliajele în care două sau mai multe metale formează o soluție solidă. Rezistența anticorosivă este îmbunătățită prin îmbogățirea aliajului în metal mai nobil. Depășindu-se o anumită compoziție critică, aliajul dobîndește proprietăți similare celor ce corespund componentei mai nobile în stare pură. La dezincarea menționată, zincul se oxidează, trecînd în soluție (proces anodic), iar cuprul servește la reducerea oxigenului dizolvat în soluții (catod). Cuprul formează adatomi mobili care difuzează pe suprafața metalului, recristalizînd într-o structură ce amintește cuprul electrodepus ; masa poroasă ce rezultă după atacul corosiv nu mai posedă proprietățile mecanice ale alamei. Adaosul unor sutimi de procent de As, Sb sau P conferă alamei rezistență la dezincare.

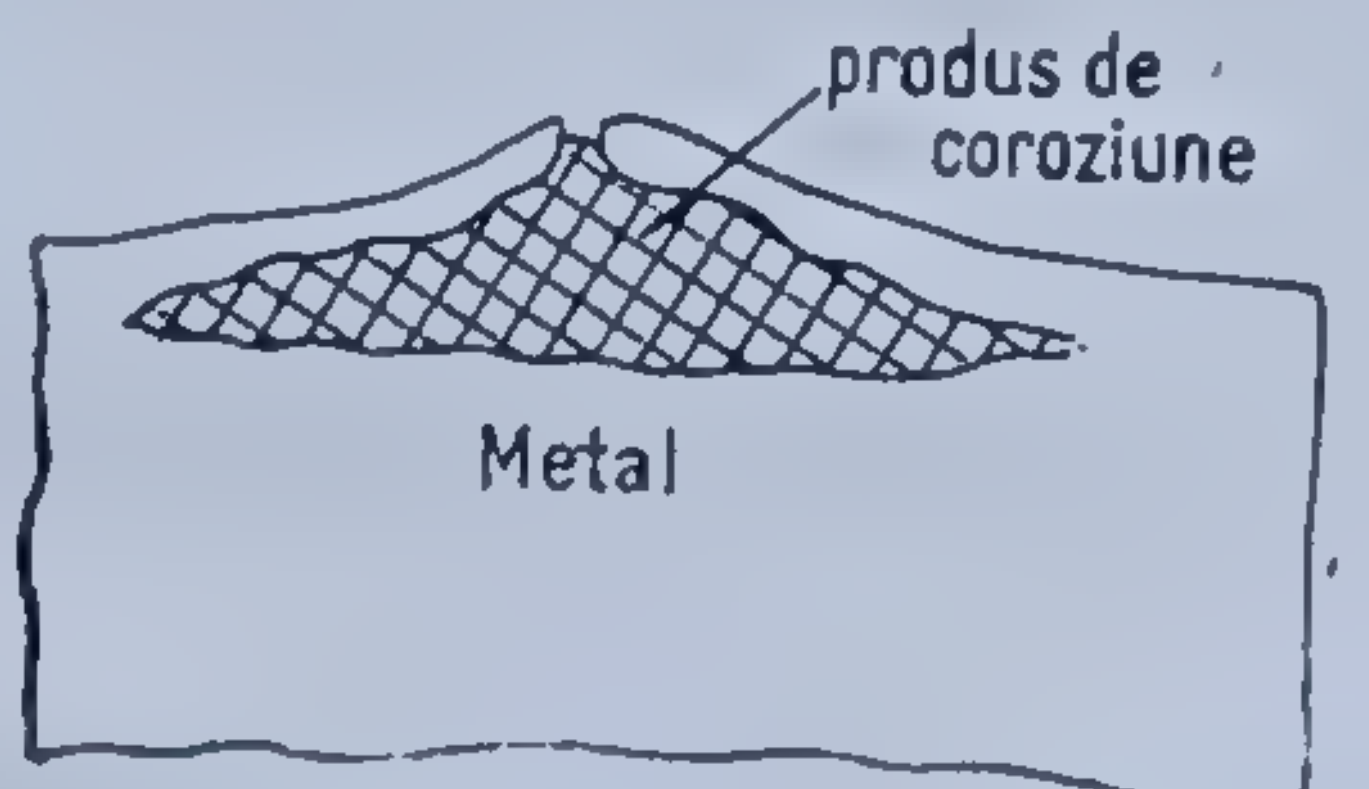


Fig. 36. Coroziune în strat (exfoliere).

*COROZIUNEA CHIMICĂ.* Guvernată de legile cinetice ale proceselor heterogene, coroziunea chimică constă în formarea oxizilor și a unor săruri greu solubile pe suprafața metalelor. Constatările de la formarea oxizilor se pot extinde și la formarea sărurilor, de aceea se vor menționa numai oxizii. Formarea oxizilor este condiționată, așa cum s-a menționat, de valoarea negativă a variației de entalpie liberă ce însoțește oxidarea metalului. Variația grosimii filmului format în absența umidității și a $CO_2$ pe metal este redată în fig. 37 ($p_{O_2} = 1$ atm) ; inițial rapidă, variația se stabilește, după cîteva ore, la grosimi de ordinul zecilor de Å, ce depind de natura metalului. Calitățile protectoare ale oxizilor formați în aceste condiții se pot modifica și coroziunea progresează dacă mediul conține $CO_2$ și umiditate. Rezistența la oxidare a unui metal depinde în mare măsură de proprietățile stratului superficial de oxid și în mai mică măsură de afinitatea metalului față de oxigen. Efectul temperaturii este în general favorizant pentru oxidare. Cinetica oxidării se poate studia gravimetric (nedistructiv), prin reducerea catodică a stratului de oxid sau elipsometric (v. *Elipsometrie*), metodă nedistructivă. Creșterea masică $\Delta m$ a metalului în funcție de timp poate urma o lege liniară ($\Delta m = k_1 t$), parabolică ($(\Delta m)^2 = k_2 t$), cubică ($(\Delta m)^3 = k_3 t$), logaritmică ($\Delta m = k_4 \lg\ (at + t_0)$) și logaritmică inversă ($\Delta m^{-1} = A - k_5 \lg t$). Variația liniară se constată la formarea unui oxid discontinuu, neprotector sau volatil ; legea parabolică se observă la formarea straturilor groase de oxizi, la temperatură înaltă, a căror creștere este controlată cinetic de difuzie (metal și oxigen de-a curmezișul oxidului) ; legile logaritmică directă și inversă sînt caracteristice oxidărilor, la temperatură ambiantă, a unor metale cum sînt Al, Ag, Fe și Cu (fig. 37) ; legea cubică guvernează oxidarea la temperaturi moderate a Cu, Ni, Zr ș.a. Adeseori, este imposibilă descrierea cineticii de oxidare cu ajutorul unei singure legi ; de exemplu, nu rareori legea liniară este urmată de legea parabolică (sau alta), ceea ce s-ar explica prin formarea inițial discontinuă a unui film superficial, urmată de completarea acoperirii întregii suprafețe. Alteori, succesiunea legilor se datorează exfolierii stratului de oxid, modificărilor structurale survenite în urma recristalizării oxidului ș.a. La metalele impure sau aliaje se observă și modificarea în timp a oxizilor, iar separările cristaline (segregare), deseori prezente la acestea, se pot solda cu efecte catastrofale. De aceea, datele cinetice trebuie coroborate cu informații structurale, referitoare la morfologie (microscopie optică și electronică), difracția radiațiilor X, electronografie, natura defectelor de rețea ș.a. Cercetări efectuate pe monocristale elucidează influența exercitată de orientarea planurilor cristalografice asupra oxidării. Pentru formarea stratului de oxid la interfața metal/oxigen este necesară adsorbția oxigenului, menținerea presiunii oxigenului la o valoare ce depășește presiunea de disociere a oxidului, pentru ca stratul de oxid să se formeze, iar temperatura să nu fie prea coborîtă pentru ca transportul reactanților (metal, oxigen) să fie stînjenit prin stratul de adsorbție. Dezvoltarea stratului de oxid urmează un mecanism de nucleație și, în funcție de regimul termic, se disting două cazuri : dezvoltarea filmelor subțiri, avînd grosimi sub 1 000—10 000 Å, și dezvoltarea unor filme mai groase, la temperaturi superioare.

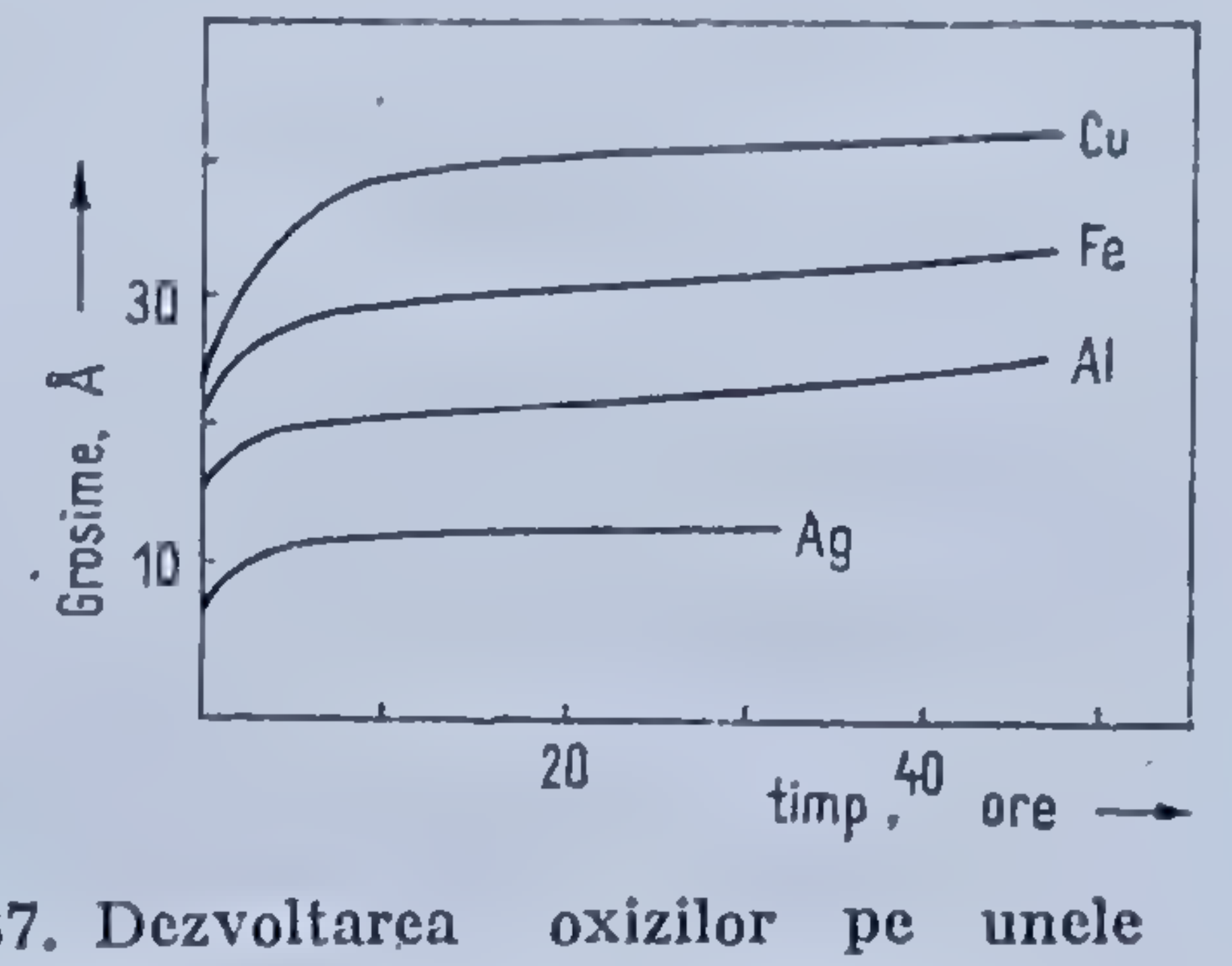


Fig. 37. Dezvoltarea oxizilor pe unele metale ($p_{O_2} = 1$ atm, atmosferă uscată, lipsită de $CO_2$).

**Nucleaţia şi dezvoltarea stratului de oxid.** La temperatura ambiantă, la oxidarea Ni, s-au decelat electronografic cristalite de ordinul a 30 Å, iar la oxidarea Ba şi Mg germenii decelaţi nu depăşesc mărimi echivalente cîtorva celule elementare. Dimpotrivă, la temperaturi ridicate, germenii formaţi pe Cu, Fe, Ti pot atinge mărimi de ordinul cîtorva microni. Fenomenul a fost observat şi la atacul cu sulf sau halogen al metalelor, în aceleaşi condiţii. Cercetările efectuate la suprafaţa $Cu/O_2$ au dus la decelarea următoarelor etape succesive: incubaţie (suprafaţa se păstrează lucioasă), al cărei sfîrşit este marcat de apariţia bruscă a germenilor (1); creşterea laterală a germenilor, terminată cu acoperirea întregii suprafeţe (2). În general, morfologia germenilor este puternic dependentă de caracteristicile cristalografice ale metalului, ceea ce relevă caracterul epitaxial al germenilor. La o orientare cristalografică dată, a suprafeţei metalice, şi la o $p_{O_2}$ fixată, densitatea superficială a germenilor scade atunci cînd temperatura creşte, iar în condiţii izoterme, creşterea presiunii determină înmulţirea germenilor; chiar dacă temperatura este coborîtă, la presiune ridicată densitatea germenilor devine considerabilă, observîndu-se formarea, aproape instantanee, a unui strat continuu. Etapa de incubare este asociată cu difuzia oxigenului şi reţeaua metalică este caracterizată printr-o energie de activare mică. Difuzia este apreciabilă, de exemplu, la cupru, în jurul temperaturii de 300°C, dar la Ti şi Zr, elemente avide de oxigen, cantitatea de oxigen dizolvată superficial este mare şi se pot produce modificări ale reţelei cristaline, trădate de o ,,umflare'' a reţelei, dacă presiunea oxigenului nu este prea mică. Difuzia sulfului este condiţionată de mobilitatea lacunelor (a defectelor de reţea) din metal, ceea ce se observă la temperaturi de $\sim 2/3\ T_t$ ($T_t$ = temperatura de topire a metalului). Dar diferenţele duratelor de incubaţie ce se constată pe diversele planuri cristalografice nu se explică prin difuzibilitatea diferită a oxigenului, ci prin proprietăţile adsorbtive ale acestor planuri, care au efecte directe asupra densităţii şi a dezvoltării lor. În momentul în care germenul tridimensional devine stabil, datorită depăşirii unei valori critice a concentraţiei locale de agent oxidant, superioară celei ce corespunde stratului de adsorbţie la saturaţie, se observă o deplasare de matrice spre acest centru, prin difuzie superficială. S-ar părea că specia difuzantă este o combinaţie chimică (nestoechiometrică) a metalului cu oxigenul.

**Creşterea filmelor subţiri.** Legile de dezvoltare a filmelor subţiri de oxizi (v. şi fig. 37) au fost explicate cu ajutorul unor modele teoretice, bazate pe presupunerea grosimii uniforme a filmului pe toată suprafaţa metalului. Din păcate, modelul nu redă îndeajuns de fidel realitatea, cel puţin în timpul desfăşurării nucleaţiei (legată de anumite centre) şi a dezvoltării oxidului pe suprafaţa metalului sau în cazul formării porilor sau fracturilor în oxid, ce rezultă în urma tensiunilor interne din metal şi din lipsa de plasticitate a stratului de oxid. Apariţia unor cristale de oxizi, în formă de ace (whiskeri) sau a unor plachete, constituie dovezi ale unei rugozităţi (şi deci neuniformităţi) a suprafeţei de oxid. Nu se poate stabili natura şi concentraţia defectelor prezente în stratul subţire de oxid, responsabile pentru abaterea de la stoechiometrie. Un alt factor ce intervine în creşterea oxizilor şi care este generator de complicaţii, îl constituie cîmpul electric creat în urma adsorbţiei oxigenului pe metal. Intensitatea cîmpului depinde de natura conducţiei filmului de oxid (electronic, ionic, mixt) şi joacă un rol esenţial în difuzia speciilor ionice prin stratul de oxid. Deseori, în filmul de oxid se formează sarcini spaţiale, din cauza mobilităţilor diferite ale ionilor. În teoria lui Mott şi Cabrera, referitoare la filme avînd grosimea sub 20 Å, etapa determinantă în dezvoltarea filmului ar constitui-o extragerea ionilor metalici pentru a trece în oxid, sub influenţa cîmpului ce rezultă în urma ionizării oxigenului adsorbit ($O^{2-}$), prin transfer electronic (efect tunel) de la metal. Concentraţia defectelor în film se consideră constantă şi nu se formează sarcini spaţiale. Pe această cale se regăseşte legea logaritmică inversă. Alţi autori regăsesc aceeaşi lege, acceptînd o concentraţie inconstantă a defectelor şi un control difuziv al cationilor prin stratul oxidic. Un alt model propune ca etapă determinantă difuzia electronilor prin filmul de oxid, justificîndu-se legea logaritmică. Aceeaşi lege se obţine şi dacă se acceptă controlul exercitat de chemisorbţia oxigenului pe oxid sau prin difuzia preferenţială a atomilor şi ionilor pe căi de minimă rezistenţă (limite de separare dintre granule, pori, linii de dislocaţie). Au fost luate în considerarţie şi efectele exoterme puternice ce însoţesc oxidarea. La filmele avînd grosimi cuprinse între sute şi mii de Å, s-au propus două legi, după natura oxidului, şi anume: parabolică pentru oxizii de tip *n* şi cubică pentru oxizii de tip *p*.

**Epitaxia straturilor de oxizi** (v. *Epitaxie*). Fenomenul de epitaxie reflectă interacţiunea de orientare care se manifestă între doi compuşi cristalini atunci cînd unul se depune sau se formează pe celălalt. Epitaxia poate fi studiată prin electronografie, la filmele subţiri, şi difractometrie de radiaţii X, la filmele mai groase, deoarece formarea unui strat epitaxic este favorizat de o viteză de reacţie lentă, ceea ce situează sistemul în domeniul suprapotenţialelor mici şi la temperaturi nu prea mici. Pe suprafaţa cuprului, minuţios purificată, la presiunea de o atmosferă, influenţa substratului se atenuează, pe măsură ce grosimea filmului de oxid creşte sau temperatura scade. Epitaxia este bine definită prin planul de contact al celor două reţele cristaline (avînd direcţii coincidente) şi se constată atît la germeni, cît şi la filmul continuu. Caracteristicile epitaxiei se pot exprima prin paralelismul pronunţat al planului produsului (oxid) faţă de planul substratului (metal); paralelism în direcţiile de mare densitate atomică şi ionică, atît în metal, cît şi în oxid; parametrii oxidului, deşi uşor modificaţi la contactul cu substratul sînt specifici compusului şi nu substratului (fig. 38). Din cauza neidentităţii cristalografice, la contactul dintre metal şi oxid se manifestă o energie interfacială, care se poate estima în funcţie de numărul de dislocări, proporţional cu dezacordul parametric exprimat printr-un raport ce conţine constantele reticulare ale celor două structuri cristaline, şi de constantele elastice ale celor două cristale. Verificările experimentale sînt legate de dificultăţile de investigare a interfeţei metal/oxid.

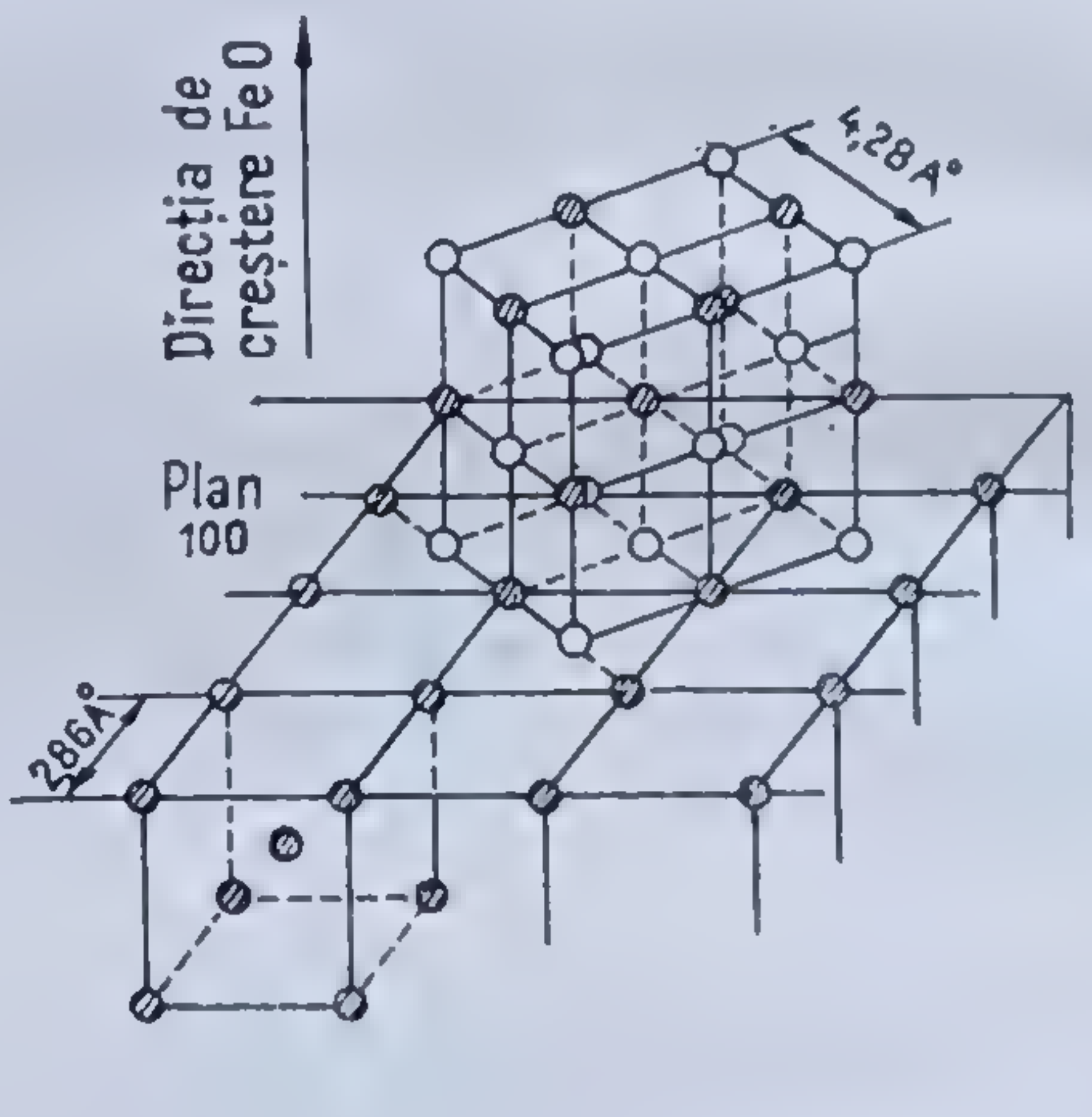


Fig. 38. Epitaxia FeO pe faţa (100) a fierului.

**Oxidarea la temperaturi ridicate.** Formarea stratului compact de oxid reprezintă o barieră cinetică între metal şi atmosfera gazoasă şi, dacă aportul oxigenului este satisfăcător, oxidarea la temperatură ridicată este guvernată de difuzia în solid. Sînt posibile: difuzia în solid (difuzie intrinsecă), difuzia intergranulară şi difuzia pe căi rapide, care constituie scurtcircuite ale celor două căi precedente. Pe măsură ce grosimea stratului de oxid creşte, viteza de reacţie diminuează, conform legilor clasice ale difuziei termice, grosimea $x$ a stratului de oxid variind cu rădăcina pătrată a timpului

$$x = (kt)^{\frac{1}{2}}, \tag{50}$$

unde $k$ este o constantă. Pot avea loc 3 mecanisme: difuzia preferenţială a oxigenului sub formă de ioni $O^{2-}$, urmată de reacţia de formare a oxidului, la interfaţa oxid/metal; difuzia preferenţială a metalului (ansamblu $M^{z+} + ze^-$), cînd reacţia are loc la interfaţa oxid/gaz (echivalentă cu difuzia unor lacune dinspre interfaţa oxid/gaz spre interfaţa metal/oxid); difuzia combinată a celor două difuzii precedente, cînd reacţia are loc simultan la interfaţa externă şi internă a oxidului (fig. 39). Teoria lui Wagner descrie fenomenul de oxidare a metalelor la temperatură ridicată.

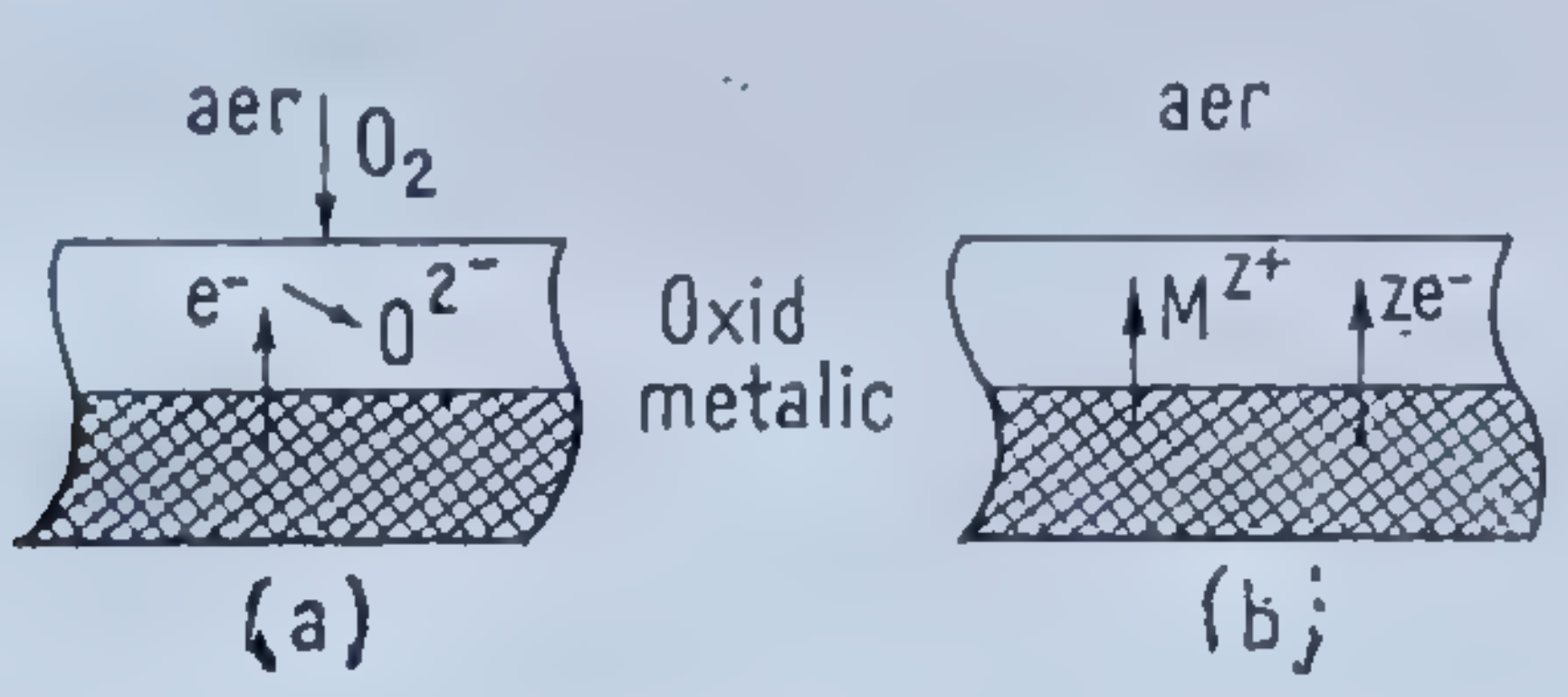


Fig. 39. Formarea oxidului la temperaturi ridicate. Difuzia preferenţială a oxigenului (*a*) şi difuzia preferenţială a metalului (*b*).

Densitatea de curent $i_{j,x}$ a componentei $j$, la distanţa $x$ de interfaţa metal/oxid, pe secundă, se calculează cu ecuaţia:

$$i_j(x) = -\, B_j \cdot c_j(x) \left[ \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{\mathrm{d}\mu_j}{\mathrm{d}x} \bigg|_x + z_j \cdot e_0 \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}x} \bigg|_x \right] \tag{51}$$

unde $B_j$ este mobilitatea absolută a particulei $j$ şi se poate determina din ecuaţia lui Einstein ($B_j = kT/D_j$, unde $D_j$ este coeficientul de difuzie al speciei $j$); $c_j$ — concentraţia în echivalenţi gram/cm³ a speciei $j$; $z_j$ — sarcina ionului de specie $j$; $\mu_i$ — potenţialul chimic; $e_0$ — sarcina elementară; $\Phi$ — potenţialul local rezultat de pe urma delocalizării sarcinilor de un semn în raport cu cele de semn opus; acesta se datorează mobilităţilor diferite ale cationilor şi anionilor. Convenţional, $z_j$ este pozitiv pentru cation, negativ pentru anion şi unitar pentru electron. Atunci cînd metalul este susceptibil de oxidare în mai multe trepte (faze), stratul de oxid poate fi alcătuit din diferiţi oxizi; oxidul cel mai bogat în metal se găseşte la limita metal/oxid şi cel mai bogat în oxigen la limita oxid/oxigen; dacă însă presiunea $p_{O_2}$ este mai mică decît presiunea de disociere a oxidului superior, va fi stabil numai oxidul inferior. Dacă oxidul inferior este compact şi cel superior poros, se manifestă legea parabolică, urmată de legea liniară. Dacă ambele straturi de oxizi sînt compacte, aşa cum este în cazul oxidării fierului la 570°C sau al oxidării cuprului ($p_{O_2}$ este mai mare decît presiunea de disociere a CuO), difuzia ionilor prin straturile de oxizi deţine controlul fenomenului de dezvoltare a oxidului (lege parabolică). Metalele care dizolvă cantităţi mari de oxigen se oxidează după un mecanism controlat de difuzia gazului în interiorul reţelei metalice şi se constată o lege parabolică (Zr, Hf, Ta, Nb). Atunci cînd oxidarea are loc la $p_{O_2}$ mică, mecanismul poate fi controlat de adsorbţia $O_2$ pe metal sau oxid; se constată o lege în $p_{O_2}^{\frac{1}{2}}$. Dacă filmul de oxid este volatil sau lichid, el nu poate constitui o barieră în calea coroziunii (oxidării); acest fenomen se observă la W, la 2 000 °C, şi la Pt la 900...1 000°C (în ultimul caz se formează $PtO_2$). Pe Ge şi Si se formează, de asemenea, oxizi volatili (GeO şi SiO).

**Aderenţa şi plasticitatea straturilor de oxid** au o influenţă esenţială asupra cineticii de oxidare a metalelor. Pilling şi Bedworth au atras atenţia asupra relaţiei dintre volumele molare ale oxigenului şi metalului asupra caracterului protector al filmului oxidic. Formarea unui oxid compact şi protector este condiţionată de valoarea supraunitară a raportului volumelor de oxid/volum molar de metal. Dacă raportul este subunitar, filmul este poros şi, deci, neprotector (oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase). Din cauza fluajului (v. *Fluaj*) sau a deformaţiilor plastice ale oxidului şi metalului, condiţiile anterioare pot fi infirmate. Valoarea supraunitară a raportului menţionat induce însă unele tensiuni în oxid, care ar putea deteriora filmul de oxid; fenomenul este condiţionat de controlul difuziv al anionilor, a căror pătrundere în reţeaua metalică cauzează o expansiune a reţeloi. Dacă cinetica oxidării este controlată de difuzia cationilor, la interfaţa metal/oxid sau oxid/oxigen se pot forma cavităţi sau pori, care, la temperaturi coborîte, modifică aderenţa filmului; la temperaturi ridicate plasticitatea este destul de mare pentru a elimina lacunele prin fluaj. Buna solubilitate a oxigenului în Ta produce o expansiune a reţelei metalice, care generează tensiuni în oxid (500°C). Exfolierea filmului de oxid poate fi provocată şi de variaţia bruscă a temperaturii. De aceea, se poate afirma că rezistenţa la oxidare a metalelor este mai bună în condiţii izoterme. Heterogenităţile locale, impurităţile şi muchiile sînt legate de reducerea aderenţei filmului de oxid. Tensiunile din filmul de oxid pot cauza fractura, prin care accesul oxigenului este facilitat şi deci coroziunea progresează. Ele cresc cu grosimea stratului de oxid. Natura oxidului influenţează plasticitatea lui; astfel, CuO este mult mai puţin plastic decît $Cu_2O$, iar prezenţa urmelor de Fe, Cr sau Ni în oxidul de zirconiu ameliorează plasticitatea acestuia.

**Oxidarea aliajelor.** Diferenţele de natură chimică şi de difuzibilitate dintre metalele unui aliaj, precum şi afinităţile diferite faţă de oxigen cauzează complicaţii care nu permit descrierea fenomenului printr-o lege unică de oxidare. De aceea, datele cinetice trebuie coroborate cu date structurale (electronografie, difractometrie X, analiză prin fluorescenţă, microanaliză chimică, microscopie electronică simplă sau de baleiaj, utilizarea izotopilor radioactivi). O încercare de sistematizare a aliajelor binare AB, unde B este în concentraţie mică, au încercat Moreau şi Bérnard. Aceştia disting două cazuri mari, după cum oxidarea afectează un singur component, A sau B (1), sau ambele componente (2). În cazul întîi se disting următoarele alternative:

1a) *Oxidarea elementului* B se constată atunci cînd valoarea $p_{O_2}$ este cuprinsă între presiunile de descompunere al oxizilor BO şi AO:

$$p_{\mathrm{BO}} < p_{O_2} < p_{\mathrm{AO}}.$$

Elementul B poate fi oxidat intern, în urma difuziei oxigenului prin stratul de oxid (de exemplu, în aliajele Ag-Si, Au-Cu ş.a.; metalul nobil nu se oxidează, dar Si, Cu... se oxidează la $SiO_2$, CuO ...). Elementul B se poate oxida şi extern, în urma difuziei acestuia spre interfaţa aliaj/oxigen. Comportamentul se observă la aliajul Fe-Cr, în amestec de $H_2$ — vapori de apă, care acţionează oxidant asupra Cr (cu formare de $Cr_2O_3$ la interfaţa aliaj/oxigen) şi reducător asupra Fe. În primul caz cinetica este controlată de viteza de difuzie a oxigenului prin stratul de oxid, iar în al doilea caz de difuzia componentului B în aliaj şi prin stratul de oxid. În general, oxidarea superficială (externă) duce la protecţia anticorosivă a metalului.

1b) *Oxidarea elementului de bază* A se observă atunci cînd se respectă următoarele inegalităţi:

$$p_{\mathrm{AO}} < p_{O_2} < p_{\mathrm{BO}}.$$

Se disting din nou două alternative, şi anume; elementul B, neoxidabil, se găseşte dispersat în masa de AO, aşa cum se

observă la aliajele Cu-Au, bogate în Cu (Au diseminat în masa de oxid $Cu_2O$). În cealaltă alternativă, B se concentrează în aliaj; este cazul aliajului Ni-Pt, bogat în Ni, cînd sub stratul de NiO (AO) se observă o zonă de îmbogățire în Pt. La oxidarea simultană a ambilor componenți A și B, cînd $p_{O_2} > p_{AO}$ și $p_{O_2} > p_{BO}$, se disting mai multe posibilități:
2a) *Oxizii de* AO *și* BO *nu sînt miscibili*, iar oxidul de pe suprafața aliajului este bifazic și dacă B este mai oxidabil, granule de BO se încorporează mai întîi în metal și apoi în oxid; dacă B este mai puțin oxidabil decît A, oxidul AO va încorpora granule de B, care ulterior se oxidează.
2b) AO *și* BO *pot forma soluții solide sau compuși*. Cazul întîi se observă la aliajele de Ni-Co, cu formarea oxidului (Ni, Co)O, unde cationii au raze ionice foarte apropiate și valențe identice. La asemenea aliaje nu se observă oxidarea internă. În cazul al doilea, ilustrat de aliajul Ni-Cr, miscibilitatea nu este nelimitată și se constată un sistem de oxizi bifazic, faza spinel găsindu-se dispersată într-o matrice de oxid din metalul în exces. Se observă o oxidare internă intensă, $NiCr_2O_4$ este dispersat în matricea de NiO. Întîi se oxidează Cr($Cr_2O_3$), apoi Ni (NiO) care va încorpora oxidul de crom și, în urma reacției dintre oxizi, se formează $NiCr_2O_4$.

*COROZIUNEA BIOCHIMICĂ.* Este cauzată de activitatea unor microorganisme și se observă în condiții anaerobe și aerobe. Condițiile anaerobe din sol sau apă se caracterizează prin absența oxigenului, care în condiții atmosferice este agent depolarizant foarte activ. O explicație a coroziunii în condiții anaerobe ar consta în acțiunea unei bacterii de genul *Desulfovibrio*, capabilă să reducă sulfații la sulfuri (eventual $H_2S$). În cazul fierului și al oțelului, procesul s-ar desfășura după următoarea secvență:

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,e^- \qquad (a)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (b)$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad (c)$$

$$CaSO_4 + 4\,H_2 \rightarrow H_2S + 2\,H_2O + Ca(OH)_2 \qquad (d)$$

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2\,H^+ \qquad (e)$$

Hidrogenul rezultat în etapa (c) încetinește sau chiar oprește coroziunea (etapa (a)). Prezența bacteriei *Desulfovibrio desulfuricans* care cu ajutorul unei enzime (hidrogenaza), decelată și în multe alte bacterii, consumă hidrogenul care polarizează metalul (reacția (d)). Reacția dintre $H_2S$ astfel format și ionul $Fe^{2+}$ constituie o etapă ce facilitează coroziunea. Dezvoltarea florei anaerobe este condiționată, în afară de absența oxigenului, de umiditatea excesivă în sol, de degradarea structurală a acestuia, de un drenaj deficitar, și de prezența unor compuși organici care servesc drept hrană microorganismelor. Condițiile anaerobe pot fi exprimate și în termeni de potențial redox; acesta trebuie să fie mai mic decît −0,150 V/EHN. Dezvoltarea florei este posibilă în soluri alcaline sau acide (domeniul de *p*H cuprins între 4,5 și 11), dar nu și în soluri foarte acide. Se semnalează și alte genuri de bacterii care prin activitatea lor vitală, în condiții aerobe sau anaerobe, pot genera acizi (lactic, citric, acetic sau chiar sulfuric). Efectul este dezastruos asupra fierului, dar în cazul altor metale, cum ar fi plumbul, prezența acidului sulfuric nu este dăunătoare. Tot datorită unor microorganisme prezente în sol, consumatoare de oxigen, este posibilă crearea unor zone mai sărace și mai bogate în oxigen, ceea ce se soldează cu formarea unor pile de concentrație; pe structura metalică îngropată apar zone anodice unde se produce coroziunea (sub formă de pitting, deoarece suprafața anodică este mult mai mică decît cea catodică). Pile de concentrație se pot forma și cu alte specii decît oxigenul (acizi, săruri), în urma acțiunii microorganismelor. Conductanța solului, natura electrolitului, fenomenele de polarizare, raportul dintre suprafețele anodică și catodică reprezintă condiționări ale diferențelor de potențial măsurate la pilele de concentrație.

*COROZIUNEA ÎN SOL.* Coroziunea în sol este generată de proprietățile ionic conductoare ale solului. Rezistivitatea solului variază între $10^2$ și peste $10^5\ \Omega \cdot cm$, acțiunea corosivă fiind prezentă la rezistivități mai mici de $10^3\ \Omega \cdot cm$. Uneori, datorită infiltrării de apă de mare, se constată rezistivități mai mici decît $10^2\ \Omega \cdot cm$ și aceste soluri au proprietăți intens corosive. Cele mai puțin agresive soluri sînt cele aerisite și cu un conținut redus (minim) de umiditate. Rezistivitatea solului este condiționată și de structura lui; argilele, datorită texturii fine, compactității și capacității de-a reține umiditatea și sărurile solubile, prezintă rezistivitate mică, în comparație cu nisipul, constituit din particule mari, fără capacitate de reținere a umidității. În sol se formează pile corosive și, dacă tensiunea la borne este sub 0,5 V, prezența lor s-ar datora diferențelor de concentrație a oxigenului pe suprafața metalului. Suprafețele deficitare în oxigen devin anodice, iar cele mai bine aerate sînt catodice (pile de concentrație datorate aerării diferențiale).
De exemplu, partea inferioară a unei conducte îngropate este polarizată negativ față de partea superioară a ei; la bază, solul este în general mai tasat și, deci, mai deficitar aerat decît în partea situată deasupra conductei. Avînd parțial caracter chimic, coroziunea din sol depinde și de timpul de contact: în general, în perioada inițială viteza de distrugere a metalului este mai mare, dar după un timp (un an sau mai mult), dacă solul este bine aerat, se constată chiar suprimarea coroziunii. Fierul se corodează cu viteză mai mare decît Cu sau Pb, în același sol, iar dacă acesta este puternic acid, numai plumbul rezistă timp îndelungat. Acțiunea aceluiași sol asupra Fe și Al a demonstrat o scădere mai rapidă a vitezei de coroziune a Al decît a Fe, după o expunere de cîteva luni, iar viteza de coroziune a Fe a fost mai puternic influențată de ploi și de regimul termic. În sol este prezentă și coroziunea galvanică (metale diferite în contact) și intensitatea acțiunii corosive asupra metalului mai activ depinde de suprafețele de contact dintre metal și sol. Un raport $S_a/S_c \ll 1$ (unde $S_a$ și $S_c$ reprezintă suprafața anodică aparținînd metalului care se distruge și, respectiv suprafața catodică aparținînd metalului mai nobil) este foarte dezavantajoasă pentru metal; dimpotrivă un raport $S_a/S_c \gg 1$ este favorabil și coroziunea metalului activ este neînsemnată. Uneori, din cauza unor cîmpuri electrice create prin protecție catodică sau de șinele de tramvai sau de tren electric, structurile metalice se corodează din cauza curenților de scurgere. Evitarea acestui neajuns se realizează prin conectarea piesei protejate (sau a șinei de cale ferată) cu piesa metalică îngropată.

*COROZIUNEA ÎN APA DE MARE.* Observată încă de fenicieni, greci și romani la unele repere metalice ale corăbiilor din acea vreme, coroziunea apei de mare a început să fie cercetată în țările europene încă de pe vremea lui Davy. Acțiunea apei marine este extrem de corosivă datorită concentrației saline (v. tabelul 4) și prezenței microorganismelor; dintre componenții ionici, efectele cele mai pronunțate aparțin

*Tabelul 4*

**Conținutul mediu salin în apa de mare**

| Cationul | % | Anionul | % |
|---|---|---|---|
| $Na^+$ | 1,056 | $Cl^-$ | 1,898 |
| $Mg^{2+}$ | 0,127 | $SO_4^{2-}$ | 0,265 |
| $Ca^{2+}$ | 0,040 | $HCO_3^-$ | 0,014 |
| $K^+$ | 0,038 | $Br^-$ | 0,0065 |
| $Sr^{2+}$ | 0,001 | $F^-$ | 0,0001 |
|  | 1,262 |  | 2,184 |

Total: 3,446%

observă la aliajele Cu-Au, bogate în Cu (Au diseminat în masa de oxid $Cu_2O$). În cealaltă alternativă, B se concentrează în aliaj: este cazul aliajului Ni-Pt, bogat în Ni, cînd sub stratul de NiO (AO) se observă o zonă de îmbogățire în Pt. La oxidarea simultană a ambilor componenți A și B, cînd $p_{O_2} > p_{AO}$ și $p_{O_2} > p_{BO}$, se disting mai multe posibilități:
2a) *Oxizii de* AO *și* BO *nu sînt miscibili*, iar oxidul de pe suprafața aliajului este bifazic și dacă B este mai oxidabil, granule de BO se încorporează mai întîi în metal și apoi în oxid: dacă B este mai puțin oxidabil decît A, oxidul AO va încorpora granule de B, care ulterior se oxidează.
2b) AO *și* BO *pot forma soluții solide sau compuși*. Cazul întîi se observă la aliajele de Ni-Co, cu formarea oxidului (Ni, Co)O, unde cationii au raze ionice foarte apropiate și valențe identice. La asemenea aliaje nu se observă oxidarea internă. În cazul al doilea, ilustrat de aliajul Ni-Cr, miscibilitatea nu este nelimitată și se constată un sistem de oxizi bifazic, faza spinel găsindu-se dispersată într-o matrice de oxid din metalul în exces. Se observă o oxidare internă intensă, $NiCr_2O_4$ este dispersat în matricea de NiO. Întîi se oxidează $Cr(Cr_2O_3)$, apoi Ni (NiO) care va încorpora oxidul de crom și, în urma reacției dintre oxizi, se formează $NiCr_2O_4$.

*COROZIUNEA BIOCHIMICĂ.* Este cauzată de activitatea unor microorganisme și se observă în condiții anaerobe și aerobe. Condițiile anaerobe din sol sau apă se caracterizează prin absența oxigenului, care în condiții atmosferice este agent depolarizant foarte activ. O explicație a coroziunii în condiții anaerobe ar consta în acțiunea unei bacterii de genul *Desulfovibrio*, capabilă să reducă sulfații la sulfuri (eventual $H_2S$). În cazul fierului și al oțelului, procesul s-ar desfășura după următoarea secvență:

$$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,e^- \qquad (a)$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad (b)$$

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2 \qquad (c)$$

$$CaSO_4 + 4\,H_2 \rightarrow H_2S + 2\,H_2O + Ca(OH)_2 \qquad (d)$$

$$Fe^{2+} + H_2S \rightarrow FeS + 2\,H^+ \qquad (e)$$

Hidrogenul rezultat în etapa (c) încetinește sau chiar oprește coroziunea (etapa (a)). Prezența bacteriei *Desulfovibrio desulfuricans* care cu ajutorul unei enzime (hidrogenaza), decelată și în multe alte bacterii, consumă hidrogenul care polarizează metalul (reacția (d)). Reacția dintre $H_2S$ astfel format și ionul $Fe^{2+}$ constituie o etapă ce facilitează coroziunea. Dezvoltarea florei anaerobe este condiționată, în afară de absența oxigenului, de umiditatea excesivă în sol, de degradarea structurală a acestuia, de un drenaj deficitar, și de prezența unor compuși organici care servesc drept hrană microorganismelor. Condițiile anaerobe pot fi exprimate și în termeni de potențial redox; acesta trebuie să fie mai mic decît −0,150 V/EHN. Dezvoltarea florei este posibilă în soluri alcaline sau acide (domeniul de *p*H cuprins între 4,5 și 11), dar nu și în soluri foarte acide. Se semnalează și alte genuri de bacterii care prin activitatea lor vitală, în condiții aerobe sau anaerobe, pot genera acizi (lactic, citric, acetic sau chiar sulfuric). Efectul este dezastruos asupra fierului, dar în cazul altor metale, cum ar fi plumbul, prezența acidului sulfuric nu este dăunătoare. Tot datorită unor microorganisme prezente în sol, consumatoare de oxigen, este posibilă crearea unor zone mai sărace și mai bogate în oxigen, ceea ce se soldează cu formarea unor pile de concentrație: pe structura metalică îngropată apar zone anodice unde se produce coroziunea (sub formă de pitting, deoarece suprafața anodică este mult mai mică decît cea catodică). Pile de concentrație se pot forma și cu alte specii decît oxigenul (acizi, săruri), în urma acțiunii microorganismelor. Conductanța solului, natura electrolitului, fenomenele de polarizare, raportul dintre suprafețele anodică și catodică reprezintă condiționări ale diferențelor de potențial măsurate la pilele de concentrație.

*COROZIUNEA ÎN SOL.* Coroziunea în sol este generată de proprietățile ionic conductoare ale solului. Rezistivitatea solului variază între $10^2$ și peste $10^5\ \Omega\cdot cm$, acțiunea corosivă fiind prezentă la rezistivități mai mici de $10^3\ \Omega\cdot cm$. Uneori, datorită infiltrării de apă de mare, se constată rezistivități mai mici decît $10^2\ \Omega\cdot cm$ și aceste soluri au proprietăți intens corosive. Cele mai puțin agresive soluri sînt cele aerisite și cu un conținut redus (minim) de umiditate. Rezistivitatea solului este condiționată și de structura lui: argilele, datorită texturii fine, compactității și capacității de-a reține umiditatea și sărurile solubile, prezintă rezistivitate mică. în comparație cu nisipul, constituit din particule mari, fără capacitate de reținere a umidității. În sol se formează pile corosive și, dacă tensiunea la borne este sub 0,5 V, prezența lor s-ar datora diferențelor de concentrație a oxigenului pe suprafața metalului. Suprafețele deficitare în oxigen devin anodice, iar cele mai bine aerate sînt catodice (pile de concentrație datorate aerării diferențiale).
De exemplu, partea inferioară a unei conducte îngropate este polarizată negativ față de partea superioară a ei; la bază, solul este în general mai tasat și, deci, mai deficitar aerat decît în partea situată deasupra conductei. Avînd parțial caracter chimic, coroziunea din sol depinde și de timpul de contact: în general, în perioada inițială viteza de distrugere a metalului este mai mare, dar după un timp (un an sau mai mult), dacă solul este bine aerat, se constată chiar suprimarea coroziunii. Fierul se corodează cu viteză mai mare decît Cu sau Pb, în același sol, iar dacă acesta este puternic acid, numai plumbul rezistă timp îndelungat. Acțiunea aceluiași sol asupra Fe și Al a demonstrat o scădere mai rapidă a vitezei de coroziune a Al decît a Fe, după o expunere de cîteva luni, iar viteza de coroziune a Fe a fost mai puternic influențată de ploi și de regimul termic. În sol este prezentă și coroziunea galvanică (metale diferite în contact) și intensitatea acțiunii corosive asupra metalului mai activ depinde de suprafețele de contact dintre metal și sol. Un raport $S_a/S_c \ll 1$ (unde $S_a$ și $S_c$ reprezintă suprafața anodică aparținînd metalului care se distruge și, respectiv suprafața catodică aparținînd metalului mai nobil) este foarte dezavantajoasă pentru metal: dimpotrivă un raport $S_a/S_c \gg 1$ este favorabil și coroziunea metalului activ este neînsemnată. Uneori, din cauza unor cîmpuri electrice create prin protecție catodică sau de șinele de tramvai sau de tren electric, structurile metalice se corodează din cauza curenților de scurgere. Evitarea acestui neajuns se realizează prin conectarea piesei protejate (sau a șinei de cale ferată) cu piesa metalică îngropată.

*COROZIUNEA ÎN APA DE MARE.* Observată încă de fenicieni, greci și romani la unele repere metalice ale corăbiilor din acea vreme, coroziunea apei de mare a început să fie cercetată în țările europene încă de pe vremea lui Davy. Acțiunea apei marine este extrem de corosivă datorită concentrației saline (v. tabelul 4) și prezenței microorganismelor: dintre componenții ionici, efectele cele mai pronunțate aparțin

*Tabelul 4*

**Conținutul mediu salin în apa de mare**

| Cationul | % | Anionul | % |
|---|---|---|---|
| $Na^+$ | 1,056 | $Cl^-$ | 1,808 |
| $Mg^{2+}$ | 0,127 | $SO_4^{2-}$ | 0,265 |
| $Ca^{2+}$ | 0,040 | $HCO_3^-$ | 0,014 |
| $K^+$ | 0,038 | $Br^-$ | 0,0065 |
| $Sr^{2+}$ | 0,001 | $F^-$ | 0,0001 |
|  | 1,262 |  | 2,184 |

Total: 3,446%

ionului $Cl^-$, dotat cu proprietăţi deosebite în acest sens: polarizabilitate pronunţată şi dimensiuni reduse, ceea ce îi permite pătrunderea prin filmele de oxid protector. Straturile superioare sînt saturate cu oxigen, conţinutul în oxigen scade cu adîncimea şi temperatura, *p*H-ul este cuprins între 7,5 şi 8,2, iar rezistivitatea este de cca 20 — 25 Ω·cm. Prezenţa şi depunerea unei mari varietăţi de animale, plante, colonii de microorganisme contribuie la accentuarea efectelor corosive ale apei de mare. Totuşi, în ceea ce priveşte acţiunea asupra fierului, viteza de coroziune este de acelaşi ordin de mărime, indiferent de variaţiile de temperatură, salinitate şi conţinutul de organisme vii. Apa de mare poluată este mai agresivă decît cea curată. Fierul, cel mai ieftin metal şi deci foarte răspîndit şi în construcţiile aflate în contact cu marea (vapoare, platforme marine, rezervoare, conducte etc.), se corodează, în condiţii de imersiune, cu viteză constantă (0,13 mm/an), în mare nepoluată. Deseori, atacul punctiform (pitting) atinge viteze de 2—3 ori mai mari. Fierul forjat este mai rezistent decît oţelul. Aluminiul şi aliajele sale se pot utiliza ca metale rezistente la acţiunea apei de mare, iar aliajul monel (Ni, Cu, Fe, Mn, Si, C) este un excelent material pentru schimbătoare de căldură, conducte, valve etc. Tuburile condensatoarelor se pot confecţiona din aliaje pe bază de Cu (Cu—Zn—Sn), aliaj mai puţin rezistent ca monelul, dar mai ieftin: adaosul de As evită dezincarea. Aliajele Cu-Ni sînt cele mai utile aliaje pentru construcţii aflate în contact cu apa mării. Titanul nu suferă atac prin puncte, nu este sensibil la coroziune sub tensiune, este ferit de atacul local generat de acoperire cu organisme din mare, este insensibil la cavitaţia generată de mişcarea structurii şi nu este atacat de ionul $S^{2-}$ în apa de mare poluată. Oţelul inoxidabil este sensibil la atac local în zone stagnante, dar elicele din oţel austenitic călit manifestă o bună rezistenţă anticorosivă. Magneziul şi zincul se utilizează ca anozi de sacrificiu în protecţia catodică (v. *Protecţie catodică*).

*TIPURI DE COROZIUNE INFLUENŢATE DE FACTORI MECANICI.* Se disting tipuri de coroziune cauzate de factori mecanici interni (a), de factori mecanici externi (acţiunea lichidului în mişcare asupra metalului (b)), şi de efectul mecanic al unui corp solid în mişcare asupra metalului (c). Spre deosebire de tipurile (a) şi (b), unde simultan se manifestă şi coroziunea electrochimică, tipul (c) se datorează numai vibraţiilor sub presiune, fără participarea factorilor electrochimici. Din categoria (a) se menţionează: *Coroziunea fisurantă sub tensiune* generată de acţiunea simultană a mediului corosiv şi a tensiunilor provocate de solicitările mecanice. Specifică oţelurilor inoxidabile austenitice, feritice, martensitice, aliajelor de aluminiu, aliajelor cu Ni, Cu şi Ti, această coroziune este diminuată prin creşterea conţinutului de Ni şi accentuată de prezenţa azotului şi fosforului. Propagarea fisurilor se poate face intercristalin şi transcristalin (planuri de alunecare). Oţelurile martensitice şi austenitice se fisurează în prezenţa ionilor $Cl^-$, aliajele de Cu sînt reactive la $NH_3$ şi amine, oţelurile slab aliate la alcalii concentrate. *Fragilizarea sub acţiunea hidrogenului*, care se constată la decaparea metalelor, în instalaţiile de hidrogenare, reformare catalitică (mantalele reactoarelor), la depunerea catodică a metalelor, la degresarea electrolitică, şi se datorează solubilităţii reduse a hidrogenului în structura metalică. Structura martensitică este foarte sensibilă la acest gen de coroziune. *Fragilizarea caustică* (friabilitate alcalină) se observă în prezenţa alcaliilor şi, uneori, în soluţii ce conţin azotaţi şi fosfaţi, în cazanele cu abur sub presiune, pe suprafeţele de încălzire a evaporatoarelor şi condensatoarelor din industria chimică. *Oboseala la coroziune* este generată de acţiunea concomitentă a mediului corosiv şi a solicitărilor oscilante (ciclice). Rezistenţa la oboseala coroziunii depinde de *p*H, de conţinutul de oxigen, de temperatură şi de frecvenţa solicitării dinamice. Tipului (b) îi aparţin eroziunea şi cavitaţia. În cazul *eroziunii*, distrugerea se datorează unui efect mecanic — de abraziune — în paralel cu un efect chimic, datorat naturii lichidului în mişcare. Eroziunea este favorizată de viteza mare de circulaţie a lichidului (curgere turbulentă), de prezenţa unor suspensii în lichid, de prezenţa unor coturi pe traseul conductei etc. Se evită prin utilizarea unor materiale rezistente, prin filtrarea lichidului, eventual prin reducerea regimului turbulent. La debite foarte mari, jetul de lichid are efect de ciocan asupra peliculei protectoare de pe suprafaţa metalului şi poate chiar smulge bucăţi de metal. (La debite foarte mari în lichid se produc goluri-bule de vapori a căror implozie generează efectele distructive menţionate: adînciturile din metal au aspect concav.) *Cavitaţia* se observă la paletele agitatoarelor, la pompe, supape, ţevi ş.a. Bună rezistenţă prezintă oţelurile inoxidabile austenitice şi aliajele cu structură microcristalină. Tipul (c), *coroziune prin frecare*, se observă la contactul nemijlocit şi nelubrifiat dintre două metale. În atmosferă uscată frecarea îndepărtează mereu stratul de oxid format. Umiditatea retardează coroziunea, probabil datorită unui efect de lubrifiere şi caracterului mai puţin dur al oxidului hidratat. Caracterul chimic (şi mai puţin electrochimic) se poate argumenta şi prin produsul de oxidare prin frecare; pe oţel el este $Fe_2O_3$ şi nu hidroxid.

*Coroziunea în topituri* (săruri sau metale) a început să se cerceteze după introducerea acestora în circuitul producţiei de energie, în centralele nuclear-electrice. Topiturile menţionate au rolul de agent termic în reactoarele nucleare. Spre deosebire de mediile apoase sau gazoase, unde produsul de coroziune poate întîrzia sau evita coroziunea, graţie produşilor de reacţie ce se formează pe suprafaţa metalului, în topituri acest lucru nu se constată, datorită solubilizării produşilor de coroziune în topitură. În general, solubilitatea unor metale în săruri topite (în special halogenuri) este restrînsă la metalele alcaline şi alcalino-pămîntoase şi este dependentă de masa atomică (cu cît e mai mare aceasta din urmă, cu atît este mai mare solubilitatea). O oarecare solubilitate în topiturile halogenurilor alcaline prezintă şi Cd, Bi, Ni şi Hg. Efectul impurităţilor prezente în topitură este bine cunoscut în cazul apei, care este absorbită din atmosferă şi este foarte greu de îndepărtat: prezenţa apei favorizează coroziunea. Oxigenul sau aerul din topiturile saline sînt mai agresive decît în absenţa topiturilor. Dintre Fe, Cr şi Ni, cromul este cel mai expus atacului corosiv, din cauza caracterului mai pozitiv al potenţialului de electrod. În aliajul ternar Fe—Ni—Cr, acesta din urmă este extras selectiv, iar temperatura ridicată facilitează difuzia din interior spre interfaţa metal/topitură. Din cauza funcţiei de agent termic, topitura salină poate dizolva metalul la temperatura superioară şi depune în zona rece a sistemului; este o coroziune de tip transfer de masă, aşa cum se întîlneşte, de exemplu la aliajul Inconnel (15 Cr, 7 Fe, 78 Ni), utilizat ca material ce conţine un amestec salin de reactor nuclear ($NaF—ZrF_4—UF_4$). În urma reacţiei:

$$Cr + 2\,UF_4 \rightleftharpoons CrF_2 + 2\,UF_3,$$

cromul este dizolvat (oxidativ) în zona caldă şi depus în zona rece, deoarece la temperaturi mai coborîte reacţia este favorizată în sens retrograd.

*PASIVAREA METALELOR.* Fenomen complex şi/sau chimic, pasivarea constă în modificarea calitativă a interfeţei metal/soluţie (M/S), soldată cu scăderea vitezei de coroziune pînă la valori disparente. Modificarea calitativă se datorează unui oxid superficial, unei sări greu solubile sau unui strat de oxigen chemisorbit aderent, lipsit de discontinuităţi, care izolează metalul de mediul corosiv. În acest fel, între fazele M şi S se constituie o barieră cinetică, lipsită de conductanţă ionică, care se opune procesului de oxidare $M \rightarrow M^{z+}$ şi de solvatare ulterioară $M^{z+} \rightarrow M^{z+}_{solv}$. Fenomenul a fost descris de Schöbein, Faraday, Berzelius, Hisinger ş.a., care au observat conservarea indefinită a luciului de pe suprafaţa unei piese de fier, aflată în contact cu acid azotic concentrat. Se disting două genuri de pasivare: chimică şi mecanică. *Pasivarea chimică* este frecventă la unele metale tranziţionale, caracterizate prin orbitali *d* incompleţi (goluri în orbitali *d*), cum sînt metalele triadelor fierului şi ale platinei, cromul, molibdenul şi wolframul, titanul şi zirconiul. Dar şi metalele netranziţionale, cum ar fi aluminiul, manifestă pasivare. Anumiţi ioni, printre care, în special, $Cl^-$, tind să suprime starea pasivă, datorită dimensiunilor lor (mai mici decît a ionului $O^{2-}$ : $r_{Cl^-} = 0,099$ nm, iar $r_{O^{2-}} = 0,132$ nm) şi unui pronunţat caracter dipolar, echivalent cu o mare polarizabilitate electrică, care determină electrosorbţia specifică pe filmul de oxid. Prin substituirea oxigenului, iau naştere oxicloruri, caracterizate prin defecte de reţea şi o solubilitate incomparabil mai mare decît a oxizilor. Pasivarea chimică se datorează unui film de oxid semiconductor, indecelabil cu ochiul liber, dar dens, continuu şi aderent, care pozitivează potenţialul la interfaţa M/S, cu 0,3—2 V. Graţie conductanţei electronice, intensitatea cîmpului electric în film este neglijabilă şi curenţii ionici, care ar putea conduce la dizolvarea metalului sau îngroşarea filmului, sînt şi ei neglijabili. În privinţa grosimii filmului, se consideră necesari 5—15 nm, deşi există dovezi că pasivarea suprafeţei poate surveni şi în prezenţa unui strat monomolecular. Pe oţel inoxidabil, aluminiu, bismut, niobiu, tantal şi titan, stratul de oxid pasivant este de $1-5 \cdot 10^2$ nm şi se găseşte sub limita detecţiei vizuale. Grosimea straturilor de oxizi foarte buni conductori ($PbO_2$ ş.a.) atinge mii de nm. De obicei, formarea oxidului pasivant este precedată de chemisorbţia (electrosorbţia) unui strat monomolecular de oxigen. Maxima rezistenţă anticorosivă a oţelului austenitic 18—8 se observă la grosimea de 3—5 nm, cînd stratul de oxid este amorf. Îngroşarea acestuia se soldează cu manifestarea caracterului cristalin şi cu îmbunătăţirea conductanţei ionice, în dauna proprietăţilor protectoare. În general, filmele groase pot fi asimilate cu straturi de oxizi hidrataţi, avînd un conţinut de apă de pînă la 30%. *Pasivarea mecanică* se poate ivi practic pe toate metalele, într-o ambianţă în care sînt create condiţii de precipitare a unor săruri solide pe suprafaţa metalului. Diminuarea apreciabilă a vitezei de coroziune ce însoţeşte precipitarea sării se explică prin izolarea metalului de ambianţa corosivă de către stratul gros de sare, mai mult sau mai puţin poros, de obicei neconductor. Potenţialul de electrod nu se pozitivează ci, dimpotrivă, se negativează, atunci cînd produsul de solubilitate al sării este mic. Acest gen de pasivare se constată la plumbul aflat în contact cu $H_2SO_4$ sau cu ionul carbonat, la magneziul în contact cu apă sau cu soluţii de fluoruri, la argintul în contact cu soluţii de cloruri etc. Straturile superficiale care se formează în timpul fosfatării sau la depunerea carbonatului de calciu pe suprafaţa oţelului pot fi considerate, şi ele, exemple de pasivare mecanică. Distincţia dintre cele două tipuri de pasivare nu este netă, deoarece straturile de oxid, invizibile cu ochiul liber, constituite spontan pe suprafeţele unor metale (Al, Mg, W etc.) pot fi dizolvate prin oxidare anodică (eloxare), pentru a forma filme de oxid cu proprietăţi protectoare îmbunătăţite. De menţionat că filmele de cromaţi de pe zinc şi alte metale argintii, constituie, de asemenea, cazuri situate la limita de separare a celor două genuri de pasivare.

**Pasivarea unor metale. Curbe de polarizare.** Pasivarea poate fi vizualizată prin trasarea curbelor de polarizare $\varepsilon - i$. Polarizînd metalul la valori mai pozitive decît potenţialul de echilibru $\varepsilon_{M^{z+}/0}$, densitatea de curent $i$ înregistrează, iniţial, o creştere exponenţială, după care se stabilizează ; după depăşirea potenţialului $\varepsilon_{MO_x/M}$ (numit şi potenţial Flade) corespunzător formării filmului de oxid pasivant, se înregistrează o scădere bruscă (de cîteva ordine de mărime) a densităţii de curent. Pînă la atingerea potenţialului ce conferă pasivare se constată o zonă activă de coroziune a metalului, iar după instalarea pasivării, coroziunea are loc cu viteze mult inferioare (coroziune în stare pasivă). La metalele nobile (Au, Pt, Pd ş.a.) pasivarea este prezentă începînd cu potenţialul $\varepsilon_{MO_x/M}$, dar la celelalte metale pasivarea se constată numai la suprapotenţialele de 0,3—1,0V faţă de potenţialul $\varepsilon_{MO_x/M}$. S-a menţionat că oxidul pasivant format în aceste condiţii este continuu, aderent şi dobîndeşte proprietăţi electronic conductoare şi anticorosiv protectoare. Dizolvarea în condiţii de pasivare are loc cu viteză constantă, prin filmul de oxid pasivant. Constanţa vitezei de coroziune (a densităţii de curent de coroziune) presupune constanţa cîmpului electric, ceea ce este posibil graţie îngroşării filmului cu creşterea potenţialului. Îngroşarea filmului are loc datorită transportului cationic prin film şi combinarea cationilor $M^{z+}$ cu ioni $O^{2-}$ sau $OH^+$, la interfaţa film/soluţie. La potenţiale puternic pozitive devine posibilă descărcarea oxigenului ($4\ OH^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^-$ sau $2\ H_2O \rightarrow O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^-$) dacă stratul de oxid este electronic conductor sau dizolvarea metalului în stare de oxidare superioară, în urma dizolvării parţiale a stratului pasivant. Cea dintîi alternativă se constată la fier, iar cea de a doua la crom. De menţionat că reacţiei de descărcare a oxigenului pe oxidul de fier pasivant îi corespunde o densitate de curent de schimb, $i_0$, mai mică decît pe fierul metalic. Urmărind curba de polarizare în sens invers (de la potenţiale pozitive spre cele negative), se observă că potenţialul la care are loc reactivarea metalului nu coincide cu potenţialul Flade, ci este deplasat spre valori mai negative cu cîteva zeci de milivolţi. Această histereză s-ar putea datora unor deficienţe de ordin experimental (generate de metoda de lucru) şi dificultăţilor întîmpinate cu atingerea condiţiilor de echilibru (reproducerea lor). Potenţialul Flade variază liniar cu *p*H-ul, la multe metale, conform relaţiei :

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F^0 - 0,059\ pH\ (25°C).$$

La alte metale, cum ar fi cromul, panta dreptei este de două ori mai mare decît indică relaţia. Fig. 40 reproduce curba de polarizare anodică a fierului, pe care se disting zonele activă, pasivă şi de transpasivare, iar tabelul 5 conţine valorile $\varepsilon_F^0$ ale cîtorva metale şi oxizii formaţi în starea pasivă. Curba de polarizare se referă la o soluţie apoasă de $H_2SO_4$ 1 *M*. Curentul limită ($i_{cor,\ max}$) de ~ 20 A/dm², se menţine pînă la 600 mV/EHN şi este asociat cu formarea şi îndepărtarea

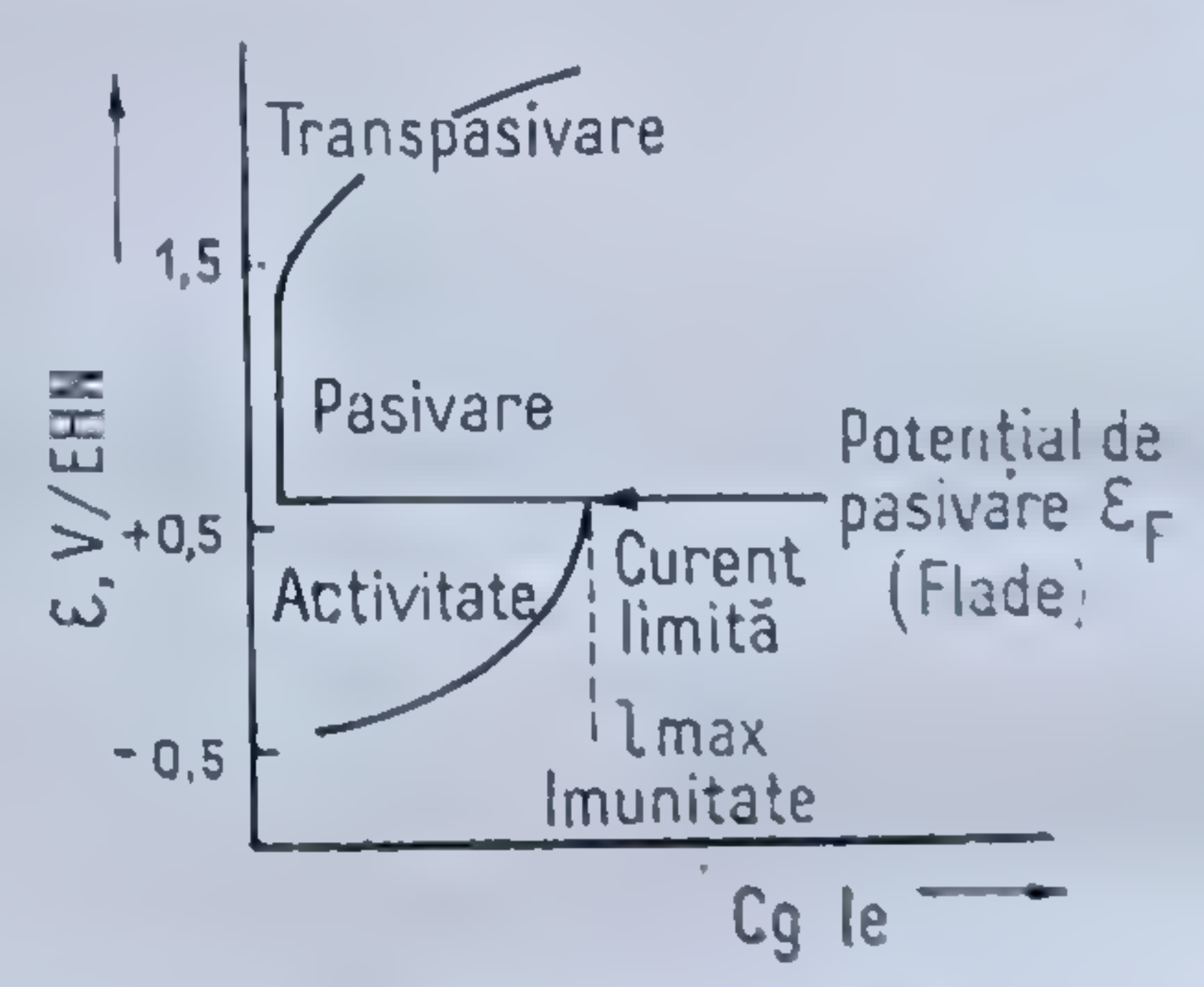


Fig. 40. Curba de polarizare anodică a fierului.

*Tabelul 5*

**Valori aproximative ale unor potenţiale Flade**

| Metalul | $\varepsilon_F^0$(V/EHN) | Oxid/metal |
|---|---|---|
| Au | +1,36 | $Au_2O_3/Au$ |
| Pt | +0,87 | $PtO/Pt$ |
| Fe | +0,58 | $Fe_2O_3 + Fe_3O_4/Fe$ |
| Ag | +0,40 | $Ag_2O/Ag$ |
| Ni | +0,36 | $NiO/Ni$ |
| Cr | −0,22 | $Cr_2O_3/Cr$ |
| Ti | −0,24 | $TiO_2/Ti$ |

de pe suprafaţa metalului, în regim staţionar, a produsului de coroziune ($FeSO_4$) prin difuzie convectivă. După depăşirea produsului de solubilitate, $FeSO_4$ precipită, în stare poroasă, neconductoare. Pozitivitatea ulterioară a potenţialului conduce la formarea oxidului de Fe(III), compact, aderent şi pasivant, însoţită de scăderea cu cca 6 ordine de mărime a densităţii de curent de coroziune ($i_{cor,\, pas}$). Atingerea potenţialului Flade ($\varepsilon_F$) se poate realiza nu numai prin polarizare anodică (deci legarea la polul pozitiv al unei surse exterioare de curent continuu), ci şi cu ajutorul unor agenţi de oxidare avînd potenţialul redox destul de pozitiv, pentru a se crea un potenţial mixt situat în zona pasivă. De asemenea, oxidantul trebuie să se reducă destul de repede pentru a se obţine un curent catodic superior curentului anodic de pasivare. Pasivarea este favorizată de condiţiile care măresc viteza procesului catodic sau micşorează viteza de dizolvare anodică la valori corespunzătoare domeniului de pasivare. Inhibitorii anodici neoxidanţi, cum sînt ortofosfaţii, favorizează pasivarea prin reducerea vitezei procesului anodic. Dimpotrivă, inhibitorii anodici oxidanţi sau agenţii de pasivare, cum sînt $HNO_3$, $H_2CrO_4$ ş.a., acţionează în ambele sensuri: atît prin stimularea procesului catodic, cît şi prin retardarea celui anodic. La Ti şi Cr, care au $\varepsilon_F < \varepsilon_{H^+/H_2}$, pasivarea poate surveni şi în urma descărcării ionilor $H_3O^+$ la densităţi de curent ce depăşesc $i_{cor,\, max}$; efectul este deosebit de pregnant la Ti. Dimpotrivă, metalele pentru care $\varepsilon_F > \varepsilon_{H^+/H_2}$ nu se pasivează în prezenţa hidracizilor, ci numai în prezenţa acizilor oxidanţi, dacă sînt în concentraţie destul de mare. Menţinerea stării pasive necesită o densitate de curent mult inferioară densităţii de curent care imprimă pasivarea. La Fe, cea dintîi este ~ 1 $mA/dm^2$, faţă de ~ 20 $A/dm^2$ cît valorează cea din urmă. Comportarea cromului este asemănătoare cu a fierului, în ceea ce priveşte evoluţia curbei de polarizare anodică, dar parametrii caracteristici diferă net; potenţialul normal Flade este mult mai negativ (−0,22 V/ /EHN), $i_{cor,\, max}$ este de ordinul cîtorva $mA/dm^2$, iar densitatea de curent consumată pentru menţinerea stării pasive este, şi ea, cu cîteva ordine de mărime mai mică decît a fierului, în ciuda unui strat de oxid, probabil mai subţire pe crom decît pe fier. La potenţiale foarte pozitive (> 1,25 V/EHN), ionul $Cr^{3+}$ din pelicula de oxid pasivant-protector se oxidează la $Cr^{6+}$ ($CrO_4^{2-}$) cu o viteză atît de mare, încît oxigenul nici nu se poate degaja. Filmul pasivant protector, de pe suprafaţa cromului, se formează, în prezenţa $H_2SO_4$, atît în contactul cu solvent organic anhidru (DMF şi metanol), cît şi în amestec hidroorganic. În mediu anhidru, filmul este constituit din sare amorfă, iar în prezenţa unei concentraţii mai mari de apă, el se transformă în oxid hidratat. La concentraţii intermediare de apă se constată compoziţii ale filmului care se situează între cele două limite (sulfat amorf şi oxid hidratat) fără să se constate o graniţă netă. Influenţa concentraţiei de apă asupra potenţialului de pasivare depinde de natura solventului organic. Astfel, pentru metanol:

$$\varepsilon_{pas} = \varepsilon^0_{pas} - 0{,}058 \lg C_{H_2O},$$

unde $\varepsilon_{pas}$ reprezintă potenţialul de pasivare (V/EHN) în soluţie hidroorganică, avînd concentraţia apei $C_{H_2O}$, iar $\varepsilon^0_{pas}$ — potenţialul corespunzător concentraţiei 1 M a apei. Peste concentraţia 20 M a apei, $\varepsilon_{pas}$ devine invariabil; efectul se regăseşte şi la potenţialul de transpasivare. La amestecurile de DMF şi apă, concentraţia critică a apei (peste care $\varepsilon_{pas}$ = const) este de numai 0,5 M şi nu se poate stabili o relaţie între $\varepsilon_{pas}$ şi $C_{H_2O}$. Pasivarea titanului se datorează unui strat de oxid superficial. Curbele de polarizare în regim staţionar reprezintă o tranziţie activ-pasivă de cîteva sute de mV în preajma potenţialului de descărcare a ionilor $H_3O^+$, iar ionul $Ti^{3+}$ este principala specie care se dizolvă, cauzînd şi colorarea în purpuriu a soluţiei. Dizolvarea activă este favorizată de creşterea temperaturii, a acidităţii şi a concentraţiei ionilor de halogenură (în special a ionului $F^-$); iar pasivarea este favorizată de alierea cu metale tranziţionale cu orbitali *d* nesaturaţi; Mo, Zr şi Nb formează soluţii solide cu Ti, împiedicînd dizolvarea activă, iar alierea cu Pd, Pt sau Ni, care formează compuşi intermediari cu Ti şi pe care suprapotenţialul la descărcarea ionilor $H_3O^+$ este minimă, se soldează cu deplasarea potenţialului spre zona pasivă. Dizolvarea oxidului pasivant în condiţii de polarizare catodică se explică printr-un proces de dublă injectare în stratul de oxid; electroni dinspre metal şi ioni $H^+$ dinspre soluţia apoasă. Oxidul redus (TiOOH) se dizolvă ulterior ca ion $Ti^{3+}$. Suprimarea stării pasive are loc cu o perioadă de inducţie, a cărei lungime poate fi micşorată prin creşterea temperaturii, a acidităţii şi a concentraţiei ionilor $F^-$. Prelungirea perioadei de inducţie are loc prin creşterea grosimii filmului pasivant şi prin creşterea concentraţiilor ionilor $Ti^{3+}$ şi $Ti^{4+}$ în soluţie. Modificările calitative ale suprafeţei s-au urmărit şi prin măsurători de impedanţă, care indică metalul pasiv la ~ 100 mV/EHN, unde capacitatea diferenţială a stratului dublu este joasă (~ 50 $\mu F/cm^2$) şi rezistenţa la scurgere este de $10^3\ \Omega \cdot cm^2$.

*Bibl.:* Ailor, W. A., *Handbook on Corrosion: Testing an Evaluation*, J. Wiley, New York-London-Sydney-Toronto. 1971; Oudar, J., *La Chimie des surfaces*, Presses Universitaire de France, Paris, 1973; Uhlig, H. H., *Korrosion und Korrosionsschutz*, Akademie Verlag, Berlin, 1975; Constantinescu, A., *Detectarea şi măsurarea coroziunii*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1976; Constantinescu, Maria, *Protecţia anticorosivă a metalelor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1979; O'M Bockris, J., Conway, B. E., Yeager, E., White, R. E., eds., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Plenum Press, New York—London, 1981, sect. 1—9; Oniciu, L. şi Constantinescu, Elena, *Electrochimie şi coroziune*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982; Oniciu, L., Ivăşcan, Şt., Apostolescu, Maria şi Schmidt, Eugenia, *Coroziunea metalelor*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1986.

**CORTICOSTEROIZI**, grup de substanţe chimice de extracţie (hormoni steroidici ai glandei suprarenale—porţiunea corticală) sau similarii lor de sinteză (tabelul 1).

*Tabelul 1*

| Denumire chimică internaţională | Duble legături | OH | O | Alte grupe |
|---|---|---|---|---|
| Deoxicorton | 4=5 | 21 | — | — |
| Aldosteron | 4=5 | 21 | — | $C_{11}-O$<br>$C_{18}-CHOH$ |
| Corticosteron | 4—5 | 11, 21 | — | — |
| Cortizon | 4=5 | 17, 21 | 11 | — |
| Hidrocortizon | 4=5 | 11, 17, 21 | — | — |
| Prednison | 4=5<br>1=2 | 17, 21 | 11 | — |
| Prednizolon | 4=5<br>1=2 | 11, 17, 21 | — | — |
| Metilprednizolon | 4=5<br>1=2 | 11, 17, 21 | — | $C_6-CH_3$ |
| Triamcinolon | 4=5<br>1=2 | 11, 16, 17, 21 | — | $C_9-F$ |
| Dexametazon | 4=5<br>1=2 | 11, 17, 21 | — | $C_9-F$<br>$C_{16}-CH_3$ |

Prima substanţă corticosteroidă sintetizată a fost cortizonul (1948, Sarette). I-a urmat hidrocortizonul sintetizat în 1950, de Wendler. Din punct de vedere chimic, hormonii steroidici sînt derivați ai nucleului perhidro-ciclopentanofenantrenic cu un lanț lateral în poziția 17 (pregnan) (fig. 1). Utilizarea lor în terapeutică se face pentru proprietățile mineralcorticoide ale aldosteronului și deoxicorticosteronului (reglarea eliminării renale a electroliților Na și K) în insuficiența corticosuprarenală acută și cronică (boala lui Addison) și pentru proprietățile glucocorticoide ale celorlalți corticosteroizi, cu efecte antiinflamatorii și metabolice, în afecțiuni reumatice, lupus critematos, dermatoze, infecții acute grave, stare de șoc.

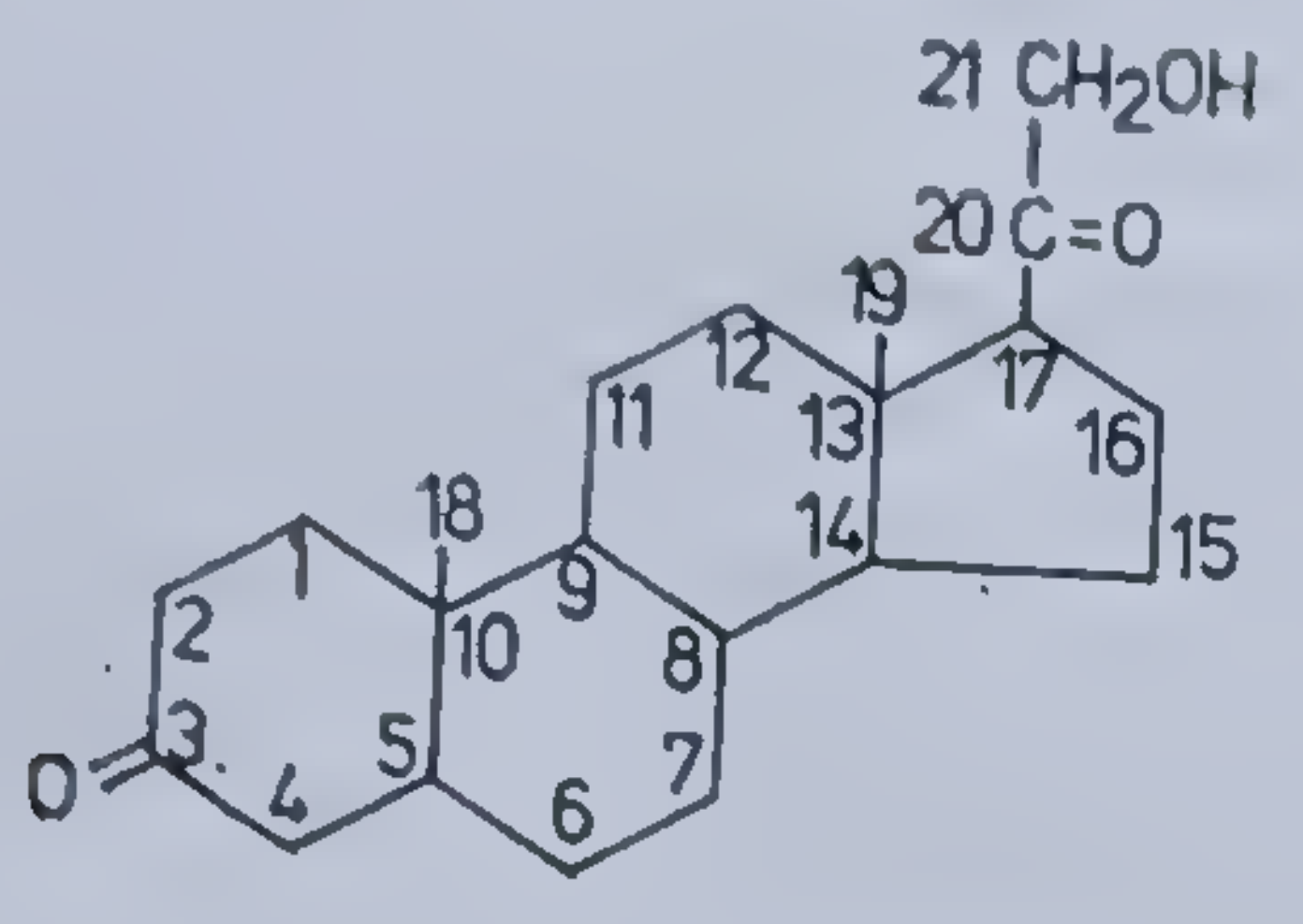


Fig. 1. Corticosteroizi.

**COSITOR, STANIU**

**COSTĂCHESCU, Neculai.** N. 1876, Huși—m. 14 iul. 1939, Iași. Chimist. Licențiat al Facultății de Științe a Universității din Iași (1901). După absolvire lucrează ca asistent și apoi ca șef de lucrări la laboratorul de chimie minerală, condus de prof. Petru Poni. Dr. în chimie (1905) cu lucrarea *Studii asupra gazurilor cuprinse în sare și vulcanii de glod din România* — prima teză de doctorat a Facultății de Științe a Universității din Iași. Studii de specializare în domeniul combinațiilor complexe (în 1908 publică o lucrare asupra fluorurilor complexe de crom), la Universitatea din Zürich, în laboratorul prof. Alfred Werner. Succesor al prof. P. Poni la catedra de chimie minerală (este numit profesor titular în 1912); se remarcă prin prelegerile sale sistematice, de un înalt nivel științific, însoțite de experiențe demonstrative. Contribuții la organizarea laboratorului de chimie anorganică al Universității la nivelul cerințelor timpului. Activitatea sa științifică a fost direcționată spre două domenii de cercetare: cunoașterea și valorificarea bogățiilor naturale ale țării și chimia combinațiilor complexe. Continuînd cercetările predecesorului său, P. Poni, ajunge la concluzii interesante privind legătura existentă între zăcămintele de sare și cele de țiței din România. Izolează hidrocarburi pure (izopentan, izohexan și heptan secundar din țițeiul românesc). Este considerat întemeietorul școlii românești de chimia combinațiilor complexe. Singur, sau în colaborare, a efectuat cercetări asupra fluorosărurilor de vanadiu, fluorurilor complexe de crom, combinațiilor complexe de cobalt și nichel.

**COULOMB**, unitate de măsură a sarcinii electrice (simbol C), egală cu cantitatea de electricitate care traversează într-o secundă secțiunea unui conductor străbătut de un curent electric constant cu intensitate de 1 A. A primit numele fizicianului francez Charles Augustin de Coulomb (1736—1806).

**COULOMETRIE**, metodă folosită pentru determinarea cantității de electricitate scursă într-un circuit electric (electroliză) sau pentru dozarea unor substanțe (titrare coulometrică). Cel dintîi aspect are importanță tehnologică și este esențial în bilanțul energetic al electrolizei (exprimarea randamentului de curent sau faradaic, consum energetic ș.a.), iar cel de-al doilea are aplicații analitice. Metoda se bazează pe legile lui Faraday (v. *Faraday, legile lui* ~). Aparatele cu ajutorul cărora se determină cantitatea de electricitate se numesc *coulometre* și se pot construi după diverse principii. Astfel, coulometrele chimice funcționează: prin cîntărirea cantității de metal depus catodic (cupru, argint) și se numesc *coulometre gravimetrice*; prin titrarea unor compuși eliberați anodic sau consumați catodic (iod-iodură) — *coulometre titrimetrice*; prin măsurarea volumului de gaz rezultat catodic (sau anodic) — *coulometre de gaz*. Coulometrele chimice sînt precise (determinări efectuate de Craig în 1960 cu un coulometru de $Ag/AgClO_4 + HClO_4$ au condus la exprimarea numărului lui Faraday cu mare acuratețe: 96490,0 ±2,4 C/echivalent gram). Deoarece sînt incomode (vase cu soluții, sifon electrolitic etc.) și consumă timp, astăzi se utilizează mai rar. La fel de rar se utilizează și coulometrele electromecanice, bazate pe integratoare de tip bilă-disc; ele au fost înlocuite cu circuite integrate cu amplificare operațională sau circuite digitale bazate, de exemplu, pe convertoare și contoare voltaj-frecvență. Acestea permit citirea directă a numărului de coulombi sau a echivalenților gram sau electrochimici (v. tabelul 1) și se pot utiliza pentru trasarea curbelor $Q-t$ în timpul electrolizei (fig. 1). Forma curbei, la o electroliză ce nu prezintă complicații, este descrisă de relația:

*Tabelul 1*

**Valori ale unor echivalenți electrochimici ($E_e = E/\mathfrak{F}$ : $E$ — echivalent chimic, $\mathfrak{F}$ — numărul lui Faraday = 96 490 C)**

| Element/Electrolit | $z$ (nr. de electroni transferați) | $E_e$ (g/C) |
|---|---|---|
| Ag | 1 | $1{,}1179 \cdot 10^{-3}$ |
| Cu(II) | 2 | $0{,}3293 \cdot 10^{-3}$ |
| Zn | 2 | $0{,}3387 \cdot 10^{-3}$ |
| Cd | 2 | $0{,}5824 \cdot 10^{-3}$ |
| Fe(II) | 2 | $0{,}2893 \cdot 10^{-3}$ |
| Ni(II) | 2 | $0{,}3040 \cdot 10^{-3}$ |
| $AgNO_3$ | 1 | $1{,}76 \cdot 10^{-3}$ |
| KCl | 1 | $0{,}97 \cdot 10^{-3}$ |
| HCl | 1 | $0{,}38 \cdot 10^{-3}$ |
| $Pb(NO_3)_2$ | 2 | $1{,}72 \cdot 10^{-3}$ |
| $CuCl_2$ | 2 | $6{,}9 \cdot 10^{-3}$ |

$$Q_t = \frac{I_{(0)}}{p}\,[1 - \exp(-pt)] = Q_\infty[1 - \exp(-pt)].$$

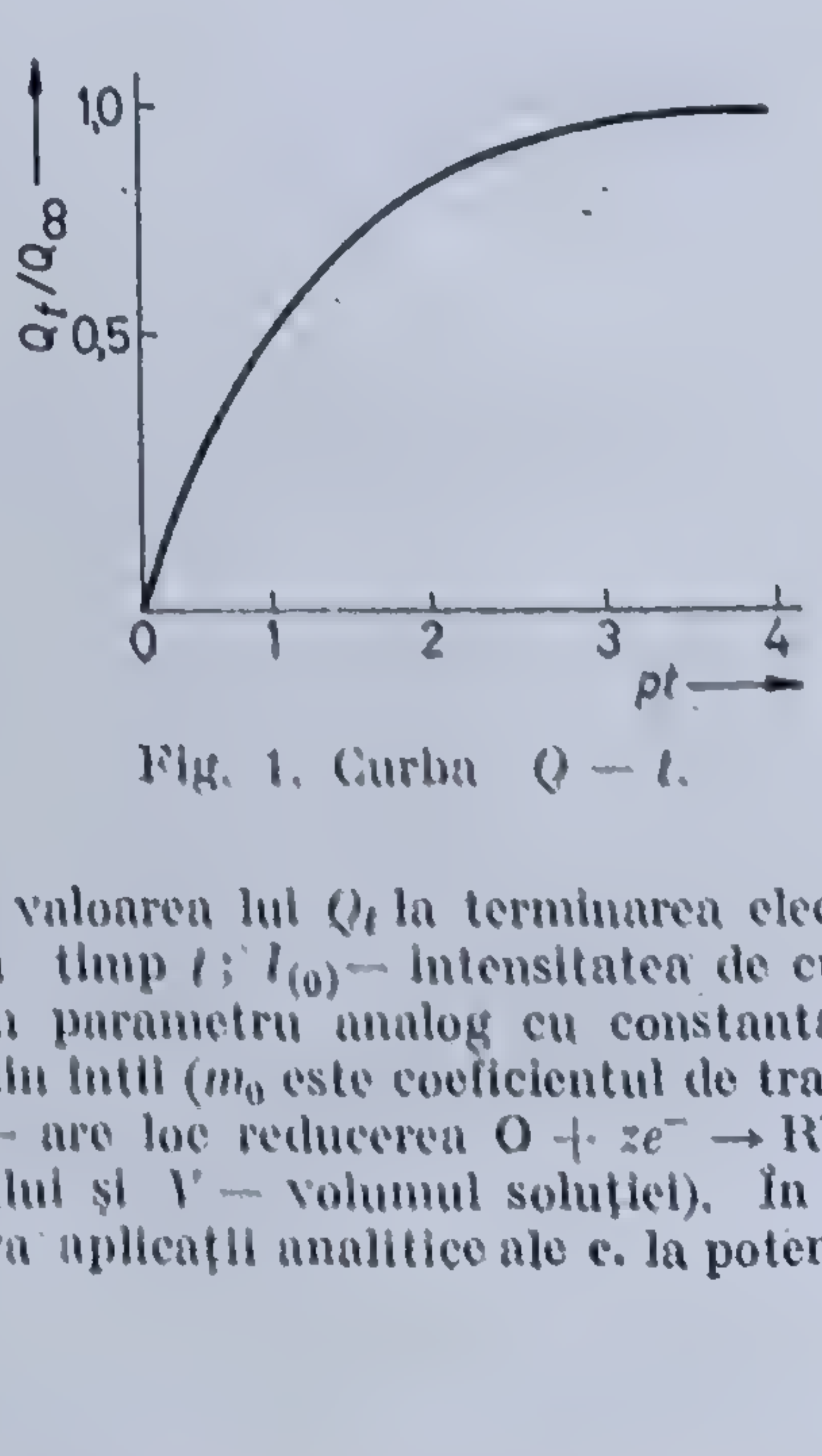


Fig. 1. Curba $Q-t$.

unde $Q_\infty$ este valoarea lui $Q_t$ la terminarea electrolizei; $Q_t$ — valoarea la un timp $t$; $I_{(0)}$ — intensitatea de curent inițială; $p = m_0S/V$ un parametru analog cu constanta de viteză a reacției de ordin întîi ($m_0$ este coeficientul de transfer de masă al speciei O — are loc reducerea $O + ze^- \rightarrow R^-$, $S$ — suprafața electrodului și $V$ — volumul soluției). În tabelul 2 se prezintă cîteva aplicații analitice ale c. la potențial controlat.

*Tabelul 2*

**Cîteva determinări coulometrice la potențial controlat**

| Substanța | Electrod | Fond electrolitic | (V/ECS) | Reacția globală |
|---|---|---|---|---|
| $Li^+$ | Hg | TBAP* 0,1 M ($CH_3CN$) | −2,16 | $Li^+ \rightarrow Li, Hg$ |
| $CrO_4^{2-}$ | Pt | $H_2SO_4$ 1M | +0,50 | $Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$ |
| $Fe^{3+}$ | Pt | $H_2SO_4$ 1M | +0,20 | $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ |
| $Zn^{2+}$ | Hg | $NH_3$ 2M<br>Citrat de $NH_4$ 1M | −1,45 | $Zn^{2+} \rightarrow Zn, Hg$ |
| $Te^{2-}$ | Hg | NaOH 1M | −0,60 | $Te^{2-} \rightarrow Te$ |
| $Br^-$ | Pt argintată | $KNO_3$ 0,2 M (MeOH)** | 0,0 | $Ag + Br^- \rightarrow AgBr$ |
| $I^-$ | Pt | $H_2SO_4$ 1M | +0,70 | $2I^- \rightarrow I_2$ |
| $U^{6+}$ | Hg | $H_2SO_4$ 0,5M | −0,325 | $U^{6+} \rightarrow U^{4+}$ |
| $Pu^{3+}$ | Pt | $H_2SO_4$ 1M | +0,70 | $Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+}$ |
| Acid ascorbic | Pt | Tampon ftalat; 0,2 M; $pH = 6$ | +1,09 | Oxidare, $z = 2$ |
| DDT | Hg | | −1,60 | Reducere, $z = 2$ |
| Nitroderivați aromatici | Hg | LiCl 0,5 M (DMSO) *** | | $ArNO_2 \rightarrow ArNO_2^-$ |

* Fosfat de tetrabutil amoniu
** Alcool metilic
*** Dimetil sulfoxid

**COVALENȚĂ** v. **LEGĂTURĂ CHIMICĂ**

**COVELINĂ,** CuS, masa mol. 95,60, sulfură de cupru naturală. cu rețea hexagonală stratificată, clasa ditrigonal-bipiramidală, care de fapt este o combinație a elementelor structurale ale ambelor modificații ale carbonului (diamantul și grafitul). Prezintă culoare albastră-indigo, urma cenușie pînă la negru, în foi subțiri pare verde, este flexibilă, opacă, moale, densitate 1,5—2,0, casantă, clivaj perfect, *d* 4,59—4,67. Conține 66,5% Cu și 33,5% S. În flacăra suflătorului pe cărbune se topește, arde cu flacără albastră și elimină $SO_2$. Încălzită în tub închis, sublimează sulful. Se dizolvă în acid azotic cu separare de sulf. Cristalele sînt foarte rare și au forma unor lamele mici, subțiri. În mod obișnuit se găsește în cantități neînsemnate sub formă de pojghițe fine de culoare albastră-intensă sau sub formă de mase albastre-închis, pulverulente sau solzoase. De origine hidrotermală, c. este și un produs de alterare a sulfurilor de cupru. Zăcăminte de c. se găsesc în U.R.S.S., R. F. Germania, R. S. F. Iugoslavia, S.U.A., Chile, Bolivia, iar în țara noastră la Altîntepe, Cavnic și Sasca. C. se întrebuințează la obținerea cuprului. V. și *Cupru.*

**CRACARE,** reacții și procese fizico-chimice caracterizate prin ruperea, sub influența temperaturii, a moleculelor hidrocarburilor componente ale produselor petroliere, în molecule cu masă moleculară mai mică. Inițial (cca 1915) s-a supus c. motorina pentru a produce benzină. În procesele de c. se obțin gaze constînd din hidrogen și hidrocarburi $C_1$—$C_4$, benzină, motorină și un reziduu lichid sau cocs. Randamentul și proprietățile produselor de c. sînt determinate de calitatea materiei prime și de condițiile de c. Produsele cracate au un conținut de alchene și de hidrocarburi aromatice mai ridicat decît produsele corespunzătoare obținute direct prin distilarea primară a țițeiului; benzinele au o cifră octanică mai ridicată, motorinele o cifră cetanică mai scăzută, iar reziduul conține mai multe asfaltene, metale și sulf. Reacțiile de c. propriu-zisă, de scindare a moleculelor, sînt asociate cu reacții de polimerizarea olefinelor produse primar, conducînd la formarea de hidrocarburi aromatice mono- și polinucleare cu masă moleculară ridicată. Reacțiile de scindare sînt endoterme, fiind favorizate de temperaturi ridicate, iar cele de polimerizare sînt exoterme și sînt favorizate de temperaturi mai scăzute. Reacțiile globale de c. sînt endoterme cu energii de reacție de 150—350 kcal/kg materie primă transformată. Termodinamic hidrocarburile sînt instabile chiar la temperaturi moderate, avînd valorile entalpiilor libere de formare din elemente pozitive (cu excepția alcanilor $C_1 \ldots C_3$), $\Delta G^0_{500} > 19$ kcal/mol la 500 K (tabelul 1). În mare, reacțiile de c. pot fi clasificate în reacții de c. *termică* și reacții de c. *catalitică*. Primele au loc printr-un mecanism radicalic înlănțuit, iar ultimele prin mecanismul formării ionilor de carboniu. În c. catalitică au loc într-o măsură mai pronunțată reacțiile de izomerizare, de aromatizare și obținerea unei valori mai ridicate a raportului $(C_3 + C_4)/(C_1 + C_2)$; cifra octanică a benzinei obținute este mai ridicată. Presiunea nu influențează reacțiile de scindare decît în măsura în care modifică timpul de reacție, dar promovează pe acela de polimerizare. În general, reacțiile de c.

*Tabelul 1*

**Energii libere de formare (kcal/mol) din elemente a unor hidrocarburi, în stare gazoasă, la 25°C**

| *Hidrocarburi* | *Energia liberă de formare* |
|---|---|
| Metan | −12,1 |
| Etan | − 7,9 |
| Etenă | 16,3 |
| Acetilenă | 50,0 |
| Propan | − 5,6 |
| Propenă | 15,0 |
| *n*-Hexan | 0,1 |
| Ciclohexan | 7,6 |
| Benzen | 31,0 |
| *n*-Octan | 4,1 |
| Etilbenzen | 31,2 |
| *o*-xilen | 29,2 |
| *m*-Xilen | 28,4 |
| *p*-Xilen | 28,9 |

sînt conduse la presiuni de 2—10 bar. Global reacţiile de c. sînt de ordinul întîi avînd loc după modelul $k\tau = \ln 1/(1-x)$, în care $\tau$ este timpul de reacţie, în s; $x$ este fracţia masică de benzină produsă sau de materie primă convertită, iar $k$ este constanta vitezei de reacţie. $k$ variază cu temperatura după o relaţie de tip Arrhenius $k = A \exp(-E/RT)$, în care $E$ este energia de activare, cu valori cuprinse între 40 şi 60 kcal/mol. Procesele industriale de c. pot fi clasificate în două categorii mari: în procese de c. care urmăresc producţia de combustibili, numite simplu procese de c., şi în procese al căror obiectiv îl constituie producţia de olefine, procese de *piroliză*. C. se efectuează la 460...550°C, iar piroliza la 800...900°C. Procesele de c. s-au realizat industrial, pînă în prezent, termic şi termo-catalitic, iar piroliza numai termic. Instalaţiile de c. şi piroliză se caracterizează prin operaţii staţionare în flux continuu; constau din zone de reacţie, de fracţionare şi de recuperare a căldurii. Uzual, cu excepţia c. catalitice, reacţiile au loc în tuburi încălzite în cuptoare şi în continuare, în unele modele, în camere de reacţie. Separarea efluentului de reacţie în produşi intermediari sau finiţi se efectuează prin distilare fracţionată convenţională. Întrucît instalaţiile de c. sînt mari consumatoare de energie (de la 1—2 MJ/kg materie primă la c. termică, pînă la 30 MJ/kg etenă, în piroliza benzinelor) se urmăreşte o integrare optimizată a sistemului energetic şi de schimb de căldură. S-au construit instalaţii de c. termică cu capacităţi de peste 1,0 mil. t/an, de c. catalitică pînă la 5,0 mil. t/an şi de piroliză cu o producţie de 0,55 mil. t/an etenă. Raportat la capacitatea de prelucrare a ţiţeiului, ţara noastră dispune de cca 18% capacităţi de c. termică, aproape 20% c. catalitică şi peste 2,5% producţie de etenă prin piroliză. Schema tehnologică a instalaţiilor de c., capacitatea lor, materia primă, condiţiile de lucru şi sortimentul de produse obţinute variază în limite foarte largi. S-au brevetat sute de procedee şi s-au aplicat mai multe zeci.

C. *termică*. Se supun c. reziduurile de la distilarea atmosferică a ţiţeiului, urmărindu-se randamente maxime de benzină şi minime de reziduu. Se utilizează şi două circuite independente de reacţie: unul cu materia primă diluată cu produse de reciclu mai grele şi celălalt numai cu material de reciclu uşor (motorină) (v. *Cracare termică*).

*Reducere de viscozitate*. Se supun procesului reziduurile de la distilarea în vid, sau reziduurile de la distilarea atmosferică provenite din ţiţeiuri deficiente în fracţii cu domeniul de distilare cuprins între 350 şi 530°C, cu scopul de a reduce randamentul de combustibil greu. Reactorul este constituit din tuburile cuptorului, care, într-o variantă mai nouă, se completează cu o cameră de reacţie (v. *Cracare termică*).

*Cocsare*. Se prelucrează aceleaşi materii prime ca şi în instalaţiile de reducere a viscozităţii cu scopul de a produce (10—30%) cocs combustibil sau cocs metalurgic. Dintre numeroasele variante, în prezent se aplică predominant *cocsarea întîrziată*, în care obţinerea cocsului are loc în camere ce se încarcă cu cocs şi se evacuează alternativ, şi *cocsarea în strat fluidizat* (v. *Fluidizare*). Instalaţiile de cocsare întîrziată alimentate cu motorine aromatice de reciclu produc cocs acicular, cu aplicaţii în industria metalurgică.

C. *catalitică* s-a realizat iniţial în strat fix de catalizator (1935), apoi în strat mobil şi în strat fluidizat (1941). Începînd din 1960 s-a construit exclusiv ultimul model, care se compune în esenţă din grupul de reacţie-regenerare, grupul de fracţionare şi de recuperare a căldurii. Catalizatorul constă din microsfere (10—18 μ) de zeoliţi sintetici. Instalaţiile se alimentează cu distilat de vid, sau distilate de cocsare. Cercetările urmăresc dezvoltarea catalizatorilor pentru c. reziduurilor de la distilarea atmosferică a ţiţeiului (v. *Cracare catalitică*).

*Piroliza* urmăreşte producţia de olefine $C_2$—$C_4$, în primul rînd de etenă. Mai mult de ~ 95% din producţia mondială de etenă se obţine prin piroliza în cuptoare tubulare la 800...900°C. Depinzînd de materia primă se obţin ca produse porţii variabile de etenă (puritate > 99,90%), propenă, butene, butadiene, o fracţie de benzină conţinînd 40—50% hidrocarburi aromatice $C_6$—$C_8$ şi o fracţie grea aromatică. Se supun pirolizei etanul, propanul şi amestecurile acestora, butani, benzine (nafta), motorine şi distilate de vid. Se notează tendinţa de a supune în prealabil distilatele de vid la o hidrogenare uşoară sau la dezaromatizare prin solventare. Investiţiile cresc cu masa moleculară a materiei prime. Între modelele în curs de dezvoltare, diferite mai ales prin sistemul de reacţie, sînt: piroliza în strat mobil cu bile de ceramică; în strat fluidizat cu particule de cocs, de nisip sau de silimanit; prin contactare cu abur supraîncălzit la 1 800...2 000°C; autotermă, prin injecţie de oxigen sau aer direct în materia primă; submersată, în care o parte a produsului greu se arde cu o flacără scufundată în materia primă lichidă; în prezenţă de hidrogen (hidropiroliza) la 10—30 bar; în arc electric etc. Majoritatea acestor procedee revendică posibilitatea utilizării unui larg sortiment de materii prime, mai ales a reziduurilor şi ţiţeiurilor. Deşi unele dintre ele au fost aplicate la scară industrială de mai mulţi ani, încă nu apare o perspectivă apropiată a înlocuirii generale a pirolizei în cuptoare tubulare.

*Bibl.*: Nelson, W. L., *Petroleum Refinery Engineering*, Ed. Mc. Graw-Hill, New York, 1958; Raşeev S., *Procese distructive de prelucrare a ţiţeiului*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1964; Wuithier, P., *Le petrole, Raffinage et Génie chimique*, vol. 1, Ed. Technique, Paris, 1965; Suciu, G. C. şi Ţunescu, R. C., *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, vol. 2, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974; Perry, R. H. şi Chilton, C. H., *Chemical Engineers' Handbook*, Ed. Mc. Graw-Hill, New York; 1974; Vântu, V., Mihail, R., Măcriş, V. şi Ivănuş, Gh., *Piroliza hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980; Suciu, G. C. (coordonator), *Progrese în prelucrarea hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984; * * * *Hydroc. Processing*, sept. 1970—84.

**CRACARE CATALITICĂ,** reacţie de descompunere a hidrocarburilor sub acţiunea temperaturii, în prezenţa unor catalizatori specifici, folosită în industria de prelucrare a ţiţeiului, pentru obţinerea, în cantităţi sporite, de benzină, motorină şi materii prime petrochimice (v. *Chimizarea ţiţeiului*). După identificarea acţiunii catalizatorilor acizi, în scopul modificării randamentului şi calităţii produselor de reacţie, primele procedee industriale dezvoltate de c.c. prefigurează însuşirile tehnologiilor moderne: succesiunea fazelor reacţie, stripare, regenerare (E. Houdry — 1936, Socony Vacuum); utilizarea catalizatorilor cu aluminiu în compoziţie (bauxita la Cycloversion — Phillips Petroleum Co.); circulaţie în echicurent fracţie petrolieră-catalizator (Suspensoid); asigurarea circulaţiei catalizatorului în sistemul mobil la început într-un mod pur mecanic (TCC — Thermofor Catalytic Cracking, 1941, Socony Vacuum Oil Co) sau prin antrenare cu aer (TCC Airlift) ori gaze de la regenerator (Houdryflow, 1948); prelucrarea fracţiilor reziduale (Houdrezid, 1950). Procedeele în strat fluidizat se dezvoltă prioritar demonstrîndu-se însuşirile specifice: Model I (Upflow-1942, Esso) (circulaţie ascendentă a catalizatorului, separatoare ciclon exterioare); Model II (Downflow, 1944, Esso) (separatoare ciclon interne, striparea cu abur a catalizatorului); Model III (1947, Shell Oil Co.) (amplasarea reactorului şi regeneratorului la înălţimi echivalente); Model IV (1951, Esso) (conductele semicirculare de transport); Stacked (1947, Universal Oil Products), Orthoflow A (1951, M. W. Kellogg) şi Orthoflow B (1953, M. W. Kellogg) (amplasare integrată reactor-regenerator). După descoperirea calităţilor catalitice ale zeoliţilor (1963), tehnologia cu timp scurt de reacţie a fost adoptată şi inclusă în toate noile scheme de instalaţii confirmînd continua adaptare a procesului de c.c. la condiţiile mereu schimbătoare privind materiile prime, randamentul şi calitatea produselor valoroase, restricţiile de mediu.

**Termodinamica procesului de c.c.** Reacţia reprezentativă a procesului de c.c. — scindarea legăturilor C—C cu formarea unor hidrocarburi cu masă moleculară mai mică decît a compusului inițial – este endotermă, fiind termodinamic favorizată de temperaturi ridicate. Natura intrinsecă a acestui proces favorizează în același timp și un număr mare de reacții secundare, ca: izomerizarea, transferul de hidrogen, dehidrogenarea, ciclizarea, condensarea etc. Reacțiile cu transfer de hidrogen sînt exoterme, iar cele de izomerizare prezintă valori mici pentru căldura de reacție. Reacțiile secundare, datorită fie ponderii reduse, fie efectului termic minor, nu schimbă caracterul global endoterm al procesului de c.c. în faza de reacție. Cuplarea fazei de reacție cu faza de regenerare asigură procesului de c.c. un randament energetic considerabil. În general, căldura degajată la combustia cocsului în regenerator se distribuie astfel:

| | |
|---|---|
| încălzirea alimentării combinate (materie primă proaspătă + reciclu) | 40–55% |
| — căldura de reacție | 18–28% |
| — încălzirea aerului | 20–30% |
| — încălzirea aburului de stripare și fluidizare | 0,5 3% |
| pierderi | 5 7% |

Mărimea căldurii de reacție depinde de: materia primă, catalizator, condițiile de reacție. Poate fi determinată prin diferite metode: *(1)* executarea unei reacții într-o bombă calorimetrică și măsurarea efectelor termice; *(2)* calcularea bilanțurilor material și termic bazate pe datele de operare ale unei instalații în funcțiune; *(3)* calculul teoretic utilizînd atît datele termodinamice disponibile pentru diferite hidrocarburi din materia primă și produse, cît și informațiile privind randamentele și analizele produselor; *(4)* utilizarea căldurilor de combustie obținute pentru materia primă și fiecare din produse împreună cu datele de randament în scopul stabilirii legăturii între căldurile de combustie și stoechiometrie. În cazul metodei *(2)*, în regenerator, căldura degajată prin combustia cocsului depus pe catalizator asigură: căldura necesară pentru ridicarea temperaturii catalizatorului, a cocsului depus pe catalizator și a aerului de regenerare la temperatura din regenerator; căldura preluată de gazele arse a căror temperatură crește de la valoarea din regenerator la valoarea de ieșire din aparat; căldura consumată în procesul de desorbție a cocsului și a apei; pierderile prin convecție, radiație etc.; căldura îndepărtată prin răcitoare de catalizator, de injecția de apă, de motorina pentru suplimentarea arderii etc.; căldura transferată către reactor de către catalizatorul regenerat. În reactor, prin acest ultim factor, se asigură: căldura necesară pentru ridicarea temperaturii alimentării combinate la temperatura din reactor (inclusiv căldura necesară vaporizării); căldura de reacție; căldura necesară aburului a cărui temperatură crește pînă la temperatura reactorului; pierderile prin convecție, radiație etc. Pentru calculul bilanțului termic se ține cont și de căldura de adsorbție a cocsului și a apei. Pentru a preîntîmpina dificultățile ce pot apărea în calcularea entalpiilor fracțiilor petroliere, în cele două aparate, temperaturile în fază densă se aleg ca temperaturi de referință. Căldura de reacție descrește cu conversia, fiind cuprinsă între 150 și 630 kJ/kg.

**Cinetica c.c.** Deoarece materiile prime conțin mii de componenți, nu este posibil să se descrie cinetica de reacție pe specii individuale. Modelele cinetice cunoscute consideră componenții grupați fie pe baza comportării identice în cursul reacțiilor de c.c., fie pe baza intervalului de fierbere (materie primă, benzină, gaze etc.). V. W. Weeckman Jr., presupunînd trei componenți cheie (materie primă; benzină; gaze $C_1$—$C_4$ și cocs) în c.c. a motorinei, a dezvoltat un model cinetic pentru condiții izoterme, în fază de vapori, reactor cu curgere piston, în care dezactivarea catalizatorului este exponențială funcție de timpul de serviciu. A elaborat un model cinetic de ordinul doi pentru a explica factori neliniari diverși ca: heterogenitatea materiei prime, expansiunea volumetrică etc. Modelul cinetic propus de B. W. Wojciechowski și D. B. Campbell, aplicabil sistemelor în strat mobil și fluidizat, are la bază o schemă cinetică pentru trei componenți cheie și consideră o funcție pentru scăderea activității catalitice și o altă funcție pentru corelarea comportării materiei prime cu conversia. Paraskos și colab. au extins modelul lui Weeckman la un reactor izoterm tip riser. Wollaston și colab. au dezvoltat un model de proces care permite corelarea configurațiilor de reactor cu funcționare în regimuri izoterme sau adiabatice cu distribuția și calitatea produselor pe baza a patru ecuații care descriu severitatea conversiei, randamentul de cocs, bilanțurile termice pe reactor și regenerator. Bazat pe zece componenți cu comportare specifică în reacțiile de c.c., modelul elaborat de Jacob și colab., validat pentru o gamă largă de materii prime, este aplicat cu succes în proiectarea și operarea instalațiilor industriale. Dezvoltînd corelații cinetice semiteoretice, L. C. Yen și R. E. Wrench stabilesc valorile parametrilor cineticii funcție de caracteristicile materiei prime, proprietățile catalizatorului și condițiile de operare. Utilizarea unor modele cinetice separate pentru calculul conversiei și a randamentelor în benzină, motorină ușoară, cocs și componente gaze cu 4, 3, 2 și 1 atom de carbon, împreună cu o riguroasă procedură termodinamică, bazată pe o bogată bancă de date termofizice, permite determinarea condițiilor optime de funcționare (hărți de performanță), proiectarea optimă funcție de obiective și simularea procesului. Sînt aplicate pe scară largă modele de optimizare și control ale procesului prin computer (L. A. Gould; W. Lee și A. M. Kugelman; Y. A. Bromley J. A. și T. J. Ward). Pentru diferite aspecte legate de proces au fost elaborate și alte modele: modelul cinetic pentru dezactivarea cu abur a catalizatorilor zeolitici; modelul pentru atriția (uzura) catalizatorului; modelul dinamic al regeneratorului, incluzînd arderea CO; modelul care prezice pierderile, vitezele de împrospătare și compozițiile de echilibru ale zestrei catalizatorilor în instalații de tip fluid; modelul cinetic al regenerării; stabilitatea controlului în instalațiile de c.c. de tip fluid; modelul pentru operarea optimă la schimbarea materiei prime.

**Reacții.** Reacția principală implicată în c.c. este reprezentată de ruperea legăturii carbon-carbon, produsele rezultate avînd masa moleculară mai mică decît a hidrocarburii inițiale:

$$\text{Parafine } C_pH_{2p+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}$$

$$\text{Olefine } C_pH_{2p} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n}$$

$$\text{Alchil-naftene } R-C_pH_{2p+1} \rightarrow R-C_mH_{2m+1} + C_nH_{2n}$$

$$\text{Alchil-aromate } Ar-C_pH_{2p+1} \begin{array}{l} \nearrow Ar-C_mH_{2m-1} + C_nH_{2n+2} \\ \searrow ArH + C_pH_{2p} \end{array}$$

În aceste scheme $p = m + n$. Distribuția finală de produse reprezintă, în același timp, contribuția reacțiilor secundare, incluzînd:

Izomerizare:

Olefine → Izoolefine

Transfer de hidrogen:

Naftene + (izo) Olefine → Cicloolefine + (izo) Parafine;
Cicloolefine + (izo) Olefine → Aromate + (izo) Parafine;
Precursor al cocsului + (izo) Olefine → Cocs + (izo) Parafine

Transalchilare:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2\,C_6H_5-CH_3$$

Condensare:

Alchil-aromate monociclice → Aromate policiclice → Cocs.

unor hidrocarburi cu masă moleculară mai mică decît a compusului inițial — este endotermă, fiind termodinamic favorizată de temperaturi ridicate. Natura intrinsecă a acestui proces favorizează în același timp și un număr mare de reacții secundare, ca: izomerizarea, transferul de hidrogen, dehidrogenarea, ciclizarea, condensarea etc. Reacțiile cu transfer de hidrogen sînt exoterme, iar cele de izomerizare prezintă valori mici pentru căldura de reacție. Reacțiile secundare, datorită fie ponderii reduse, fie efectului termic minor, nu schimbă caracterul global endoterm al procesului de c.c. în faza de reacție. Cuplarea fazei de reacție cu faza de regenerare asigură procesului de c.c. un randament energetic considerabil. În general, căldura degajată la combustia cocsului în regenerator se distribuie astfel:

| | |
|---|---|
| – încălzirea alimentării combinate (materie primă proaspătă + reciclu) | 40—55 % |
| — căldura de reacție | 18—28 % |
| — încălzirea aerului | 20—30 % |
| — încălzirea aburului de stripare și fluidizare | 0,5—3 % |
| – pierderi | 5—7 % |

Mărimea căldurii de reacție depinde de: materia primă, catalizator, condițiile de reacție. Poate fi determinată prin diferite metode: *(1)* executarea unei reacții într-o bombă calorimetrică și măsurarea efectelor termice; *(2)* calcularea bilanțurilor material și termic bazate pe datele de operare ale unei instalații în funcțiune; *(3)* calculul teoretic utilizînd atît datele termodinamice disponibile pentru diferite hidrocarburi din materia primă și produse, cît și informațiile privind randamentele și analizele produselor; *(4)* utilizarea căldurilor de combustie obținute pentru materia primă și fiecare din produse împreună cu datele de randament în scopul stabilirii legăturii între căldurile de combustie și stoechiometric. În cazul metodei *(2)*, în regenerator, căldura degajată prin combustia cocsului depus pe catalizator asigură: căldura necesară pentru ridicarea temperaturii catalizatorului, a cocsului depus pe catalizator și a aerului de regenerare la temperatura din regenerator; căldura preluată de gazele arse a căror temperatură crește de la valoarea din regenerator la valoarea de ieșire din aparat; căldura consumată în procesul de desorbție a cocsului și a apei; pierderile prin convecție, radiație etc.; căldura îndepărtată prin răcitoare de catalizator, de injecția de apă, de motorina pentru suplimentarea arderii etc.; căldura transferată către reactor de către catalizatorul regenerat. În reactor, prin acest ultim factor, se asigură: căldura necesară pentru ridicarea temperaturii alimentării combinate la temperatura din reactor (inclusiv căldura necesară vaporizării); căldura de reacție; căldura necesară aburului a cărui temperatură crește pînă la temperatura reactorului; pierderile prin convecție, radiație etc. Pentru calculul bilanțului termic se ține cont și de căldura de adsorbție a cocsului și a apei. Pentru a preîntîmpina dificultățile ce pot apărea în calcularea entalpiilor fracțiilor petroliere, în cele două aparate, temperaturile în fază densă se aleg ca temperaturi de referință. Căldura de reacție descrește cu conversia, fiind cuprinsă între 150 și 630 kJ/kg.

**Cinetica c.c.** Deoarece materiile prime conțin mii de componenți, nu este posibil să se descrie cinetica de reacție pe specii individuale. Modelele cinetice cunoscute consideră componenții grupați fie pe baza comportării identice în cursul reacțiilor de c.c., fie pe baza intervalului de fierbere (materie primă, benzină, gaze etc.). V. W. Weeckman Jr., presupunînd trei componenți cheie (materie primă; benzină; gaze $C_1$—$C_4$ și cocs) în c.c. a motorinei, a dezvoltat un model cinetic pentru condiții izoterme, în fază de vapori, reactor cu curgere piston, în care dezactivarea catalizatorului este exponențială funcție de timpul de serviciu. A elaborat un model cinetic de ordinul doi pentru a explica factori neliniari diverși ca: heterogenitatea materiei prime, expansiunea volumetrică etc. Modelul cinetic propus de B. W. Wojciechowski și D. R. Campbell, aplicabil sistemelor în strat mobil și fluidizat, are la bază o schemă cinetică pentru trei componenți cheie și consideră o funcție pentru scăderea activității catalitice și o altă funcție pentru corelarea comportării materiei prime cu conversia. Paraskos și colab. au extins modelul lui Weeckman la un reactor izoterm tip riser. Wollaston și colab. au dezvoltat un model de proces care permite corelarea configurațiilor de reactor cu funcționare în regimuri izoterme sau adiabatice cu distribuția și calitatea produselor pe baza a patru ecuații care descriu severitatea conversiei, randamentul de cocs, bilanțurile termice pe reactor și regenerator. Bazat pe zece componenți cu comportare specifică în reacțiile de c.c., modelul elaborat de Jacob și colab., validat pentru o gamă largă de materii prime, este aplicat cu succes în proiectarea și operarea instalațiilor industriale. Dezvoltînd corelații cinetice semiteoretice, L. C. Yen și R. E. Wrench stabilesc valorile parametrilor cinetici funcție de caracteristicile materiei prime, proprietățile catalizatorului și condițiile de operare. Utilizarea unor modele cinetice separate pentru calculul conversiei și a randamentelor în benzină, motorină ușoară, cocs și componente gaze cu 4, 3, 2 și 1 atom de carbon, împreună cu o riguroasă procedură termodinamică, bazată pe o bogată bancă de date termofizice, permite determinarea condițiilor optime de funcționare (hărți de performanță), proiectarea optimă funcție de obiective și simularea procesului. Sînt aplicate pe scară largă modele de optimizare și control ale procesului prin computer (L.A. Gould; W. Lee și A.M. Kugelman: Y.A. Bromley J. A. și T. J. Ward). Pentru diferite aspecte legate de proces au fost elaborate și alte modele: modelul cinetic pentru dezactivarea cu abur a catalizatorilor zeolitici; modelul pentru atriția (uzura) catalizatorului; modelul dinamic al regeneratorului, incluzînd arderea CO; modelul care prezice pierderile, vitezele de împrospătare și compozițiile de echilibru ale zestrei catalizatorilor în instalații de tip fluid; modelul cinetic al regenerării; stabilitatea controlului în instalațiile de c.c. de tip fluid; modelul pentru operarea optimă la schimbarea materiei prime.

**Reacții.** Reacția principală implicată în c.c. este reprezentată de ruperea legăturii carbon-carbon, produsele rezultate avînd masa moleculară mai mică decît a hidrocarburii inițiale:

$$\text{Parafine } C_pH_{2p+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n+2}$$

$$\text{Olefine } C_pH_{2p} \rightarrow C_mH_{2m} + C_nH_{2n}$$

$$\text{Alchil-naftene } R-C_pH_{2p+1} \rightarrow R-C_mH_{2m+1} + C_nH_{2n}$$

$$\text{Alchil-aromate } Ar-C_pH_{2p+1} \begin{array}{l} \nearrow Ar-C_mH_{2m-1} + C_nH_{2n+2} \\ \searrow ArH + C_pH_{2p} \end{array}$$

În aceste scheme $p = m + n$. Distribuția finală de produse reprezintă, în același timp, contribuția reacțiilor secundare, incluzînd:

Izomerizare:

Olefine → Izoolefine

Transfer de hidrogen:

Naftene + (izo) Olefine → Cicloolefine + (izo) Parafine;
Cicloolefine + (izo) Olefine → Aromate + (izo) Parafine;
Precursor al cocsului + (izo) Olefine → Cocs + (izo) Parafine

Transalchilare:

$$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2\,C_6H_5-CH_3$$

Condensare:

Alchil-aromate monociclice → Aromate policiclice → Cocs.

*Mecanismul reacţiilor de c.c.* Caracterul acid al catalizatorilor de c.c., precum şi legătura directă dintre aciditatea suprafeţei şi activitatea catalitică au permis dezvoltarea unei teorii bazate pe conceptul de „ion carboniu”, teorie confirmată de cercetarea experimentală efectuată asupra compuşilor puri. Ionul carboniu este un ion de hidrocarbură cu o sarcină pozitivă la un atom de carbon (carbocation). C.c. este un proces ionic. Reacţiile între ionii carboniu produc distribuţia de produse specifică acestui tip de proces (randamente mari de hidrocarburi izomerizate, proporţii crescute de hidrocarburi $C_3$, $C_4$ şi scăzute de $C_1$ şi $C_2$ etc.). Pentru explicarea producerii speciilor de carbocationi s-au propus mai multe mecanisme (A):

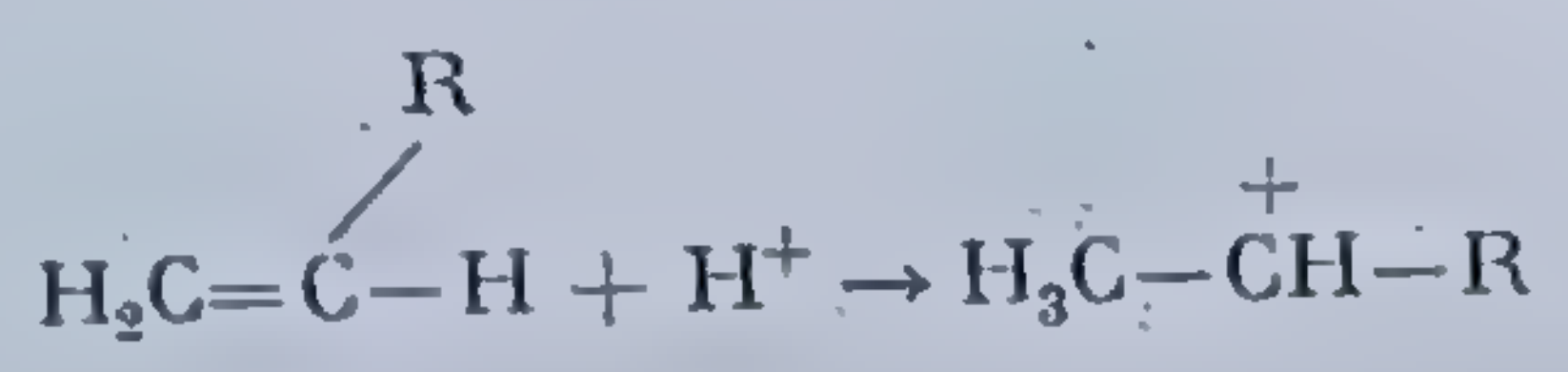
— Extragerea unui ion hidrură dintr-o moleculă de hidrocarbură saturată:

$$R{-}H + L \rightarrow R^+ \ldots H \ldots L \quad \text{(Centru Lewis)}$$

$$R{-}H + BH \rightarrow R^+ \ldots B^- + H_2 \; \text{(Centru Brönsted)}$$

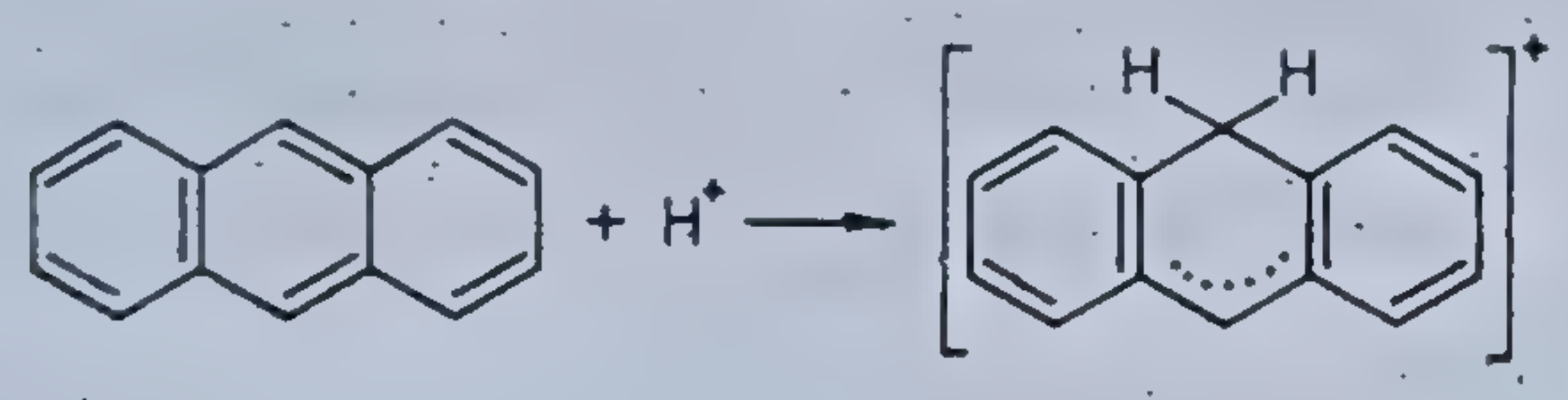
Se pare că protonarea implică un intermediar care conţine un atom de C pentavalent.

— Adiţia unui proton la o olefină produsă anterior prin efecte termice sau existentă în materia primă:



$$H_2C{=}\overset{R}{\overset{/}{C}}{-}H + H^+ \rightarrow H_3C{-}\overset{+}{C}H{-}R$$

— Hidrocarburile aromatice pot accepta protoni:



— Reacţii cu transfer de hidrogen.

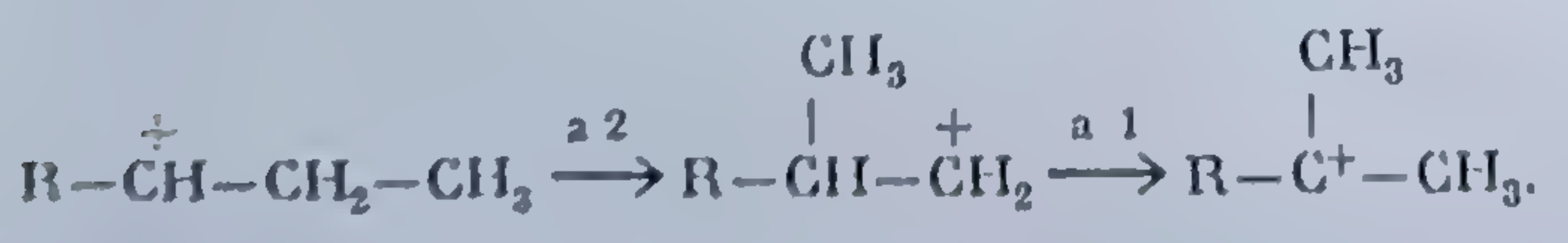
Carbocationii a căror stabilitate evoluează în ordinea:

terţiar>secundar> primar> etil >metil

pot suferi următoarele tipuri de transformare (B):

— Reacţii care duc la schimbări de ordin structural:

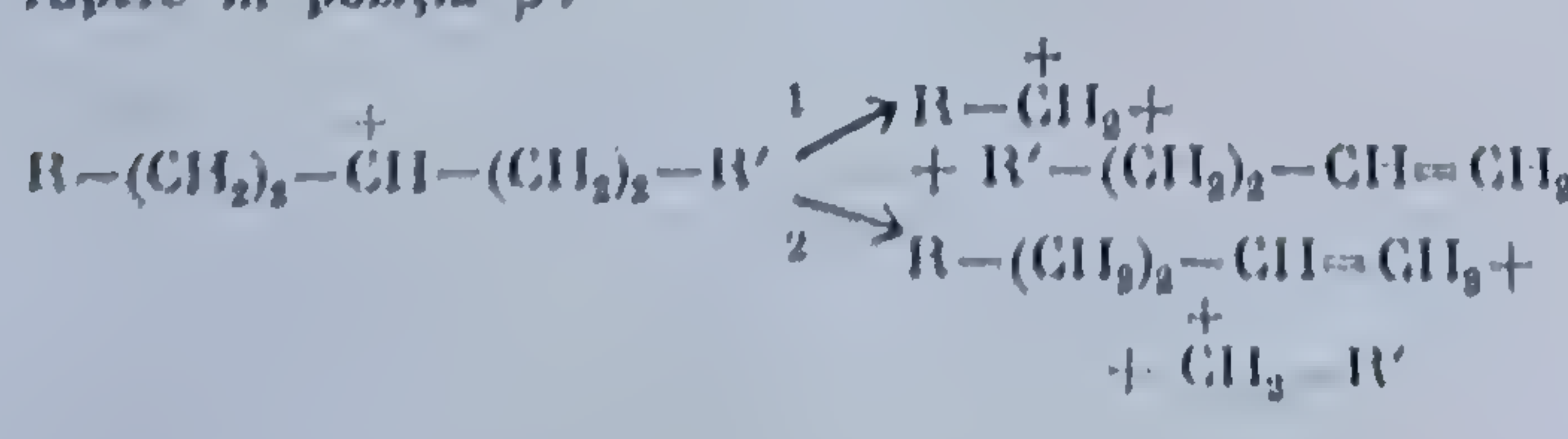
a) Rearanjarea unui atom de hidrogen (a 1) ori a unui grup metil (a 2) pentru a forma un ion carboniu izomerizat:



$$R{-}\overset{+}{C}H{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{a\,2} R{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{a\,1} R{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C^+}}{-}CH_3.$$

Izomerizarea este caracteristică proceselor care se desfăşoară după un mecanism ionic, decurgînd printr-un intermediar protonat cu configuraţia ciclopropanului.

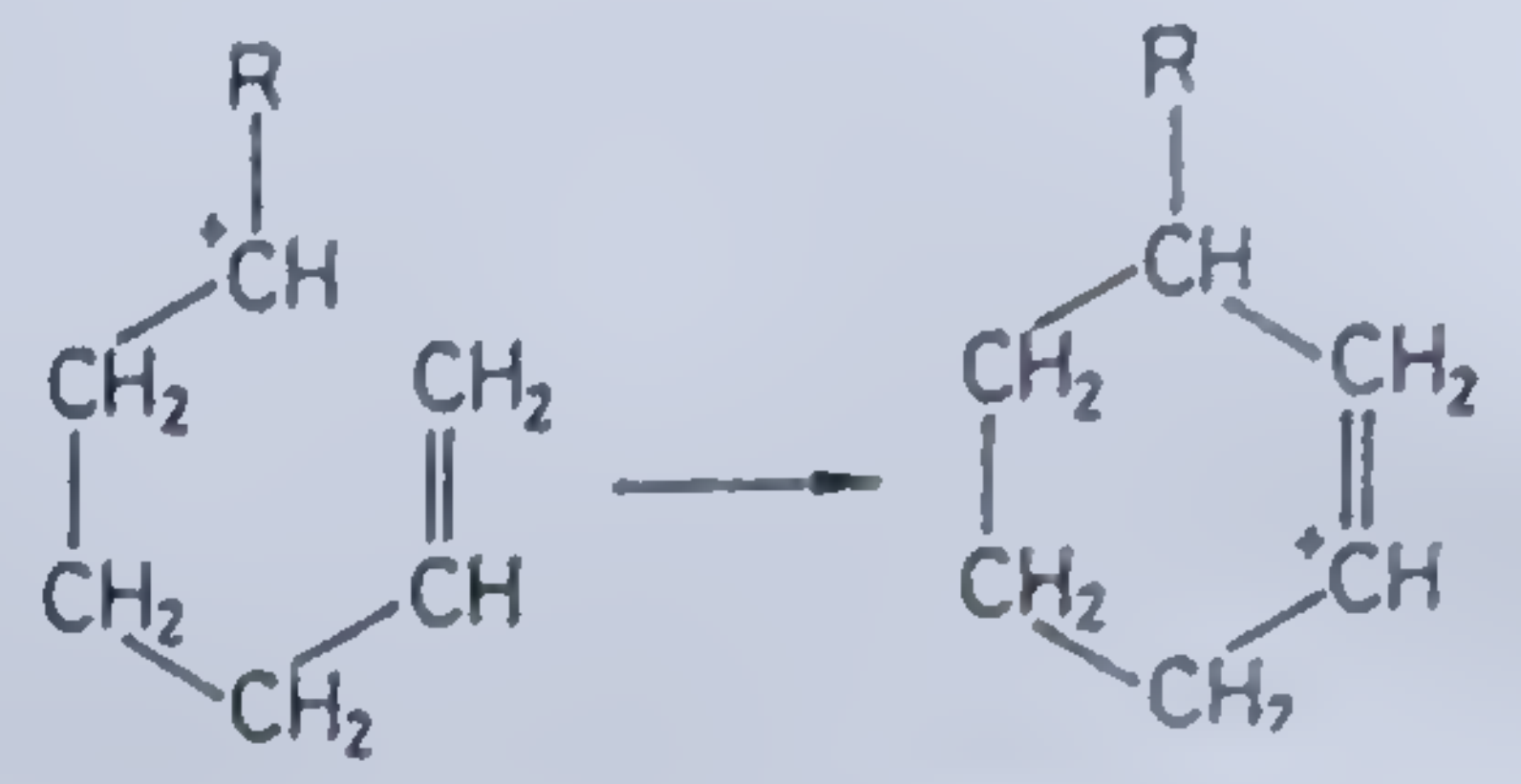
b) Descompunerea ionilor de masă moleculară mare prin rupere în poziţia β:



$$R{-}(CH_2)_2{-}\overset{+}{C}H{-}(CH_2)_2{-}R' \begin{cases} \xrightarrow{1} R{-}\overset{+}{C}H_2 + R'{-}(CH_2)_2{-}CH{=}CH_2 \\ \xrightarrow{2} R{-}(CH_2)_2{-}CH{=}CH_2 + \overset{+}{C}H_2{-}R' \end{cases}$$

Ruperea în poziţia β poate avea loc la ambele capete ale moleculei, cu condiţia ca cel mai mic fragment care ar apărea în mediul de reacţie să conţină cel puţin trei atomi de carbon, motiv pentru care concentraţiile $CH_4$, $C_2H_6$, $C_2H_4$ în produsul de reacţie au valori scăzute.

c) Adiţia unui ion carboniu la o legătură C=C a aceleiaşi molecule (ciclizare):


R
CH
CH₂
CH₂
CH₂
CH
CH₂
R
CH
CH₂
CH₂
CH₂
CH
CH₂

— Reacţii cu transfer de hidrogen:

a) Atragerea unui ion hidrură dintr-o moleculă de hidrocarbură saturată:

$$\overset{+}{C}_nH_{2n+1} + C_mH_{2m+2} \rightarrow C_nH_{2n+2} + \overset{+}{C}_mH_{2m+1}$$

b) Acceptarea unui proton de către o olefină:

$$C_nH_{2n} + \overset{+}{C}_mH_{2m+1} \rightarrow \overset{+}{C}_nH_{2n+1} + C_mH_{2m}, \text{ sau}$$

$$\text{hidrocarbură poliaromatică} + C_nH_{2n} \rightarrow \text{Cocs} + \overset{+}{C}_nH_{2n+1}.$$

Funcţie de nivelul de temperatură şi catalizator, transferul de hidrogen poate deveni o reacţie concurentă cracării. O viteză relativă mai mare a reacţiei de transfer de hidrogen se traduce prin: reducerea cantităţii de olefine în produse, creşterea ponderii indivizilor chimici cu masă moleculară mai mare şi amplificarea reacţiilor de dehidrogenare a hidrocarburilor poliaromatice cu tendinţă de formare a cocsului. Temperaturile < 500°C favorizează transferul de hidrogen, datorită probabil unei energii de activare mai mari a cracării. Catalizatorii zeolitici se caracterizează printr-o capacitate superioară a transferului de hidrogen.

— Reacţii care duc la formarea cocsului. Mecanismul fiind neelucidat sînt posibile trei căi de transformare; oligomerizarea olefinelor, urmată de ciclizare şi aromatizare; alchilarea hidrocarburilor aromatice, urmată de ciclizare şi aromatizare; condensarea cîtorva molecule aromatice prin intermediul lanţurilor alchilice. Viteza de formare a cocsului, care creşte o dată cu caracterul acid al catalizatorului şi densitatea centrilor activi de pe suprafaţa catalitică, este puternic influenţată de prezenţa precursorilor de cocs. În fig. 1 este prezentată o schemă a reacţiilor de bază în c.c. În ceea ce priveşte reactivitatea claselor de hidrocarburi, s-a constatat că la indivizii chimici care au acelaşi număr de atomi de carbon

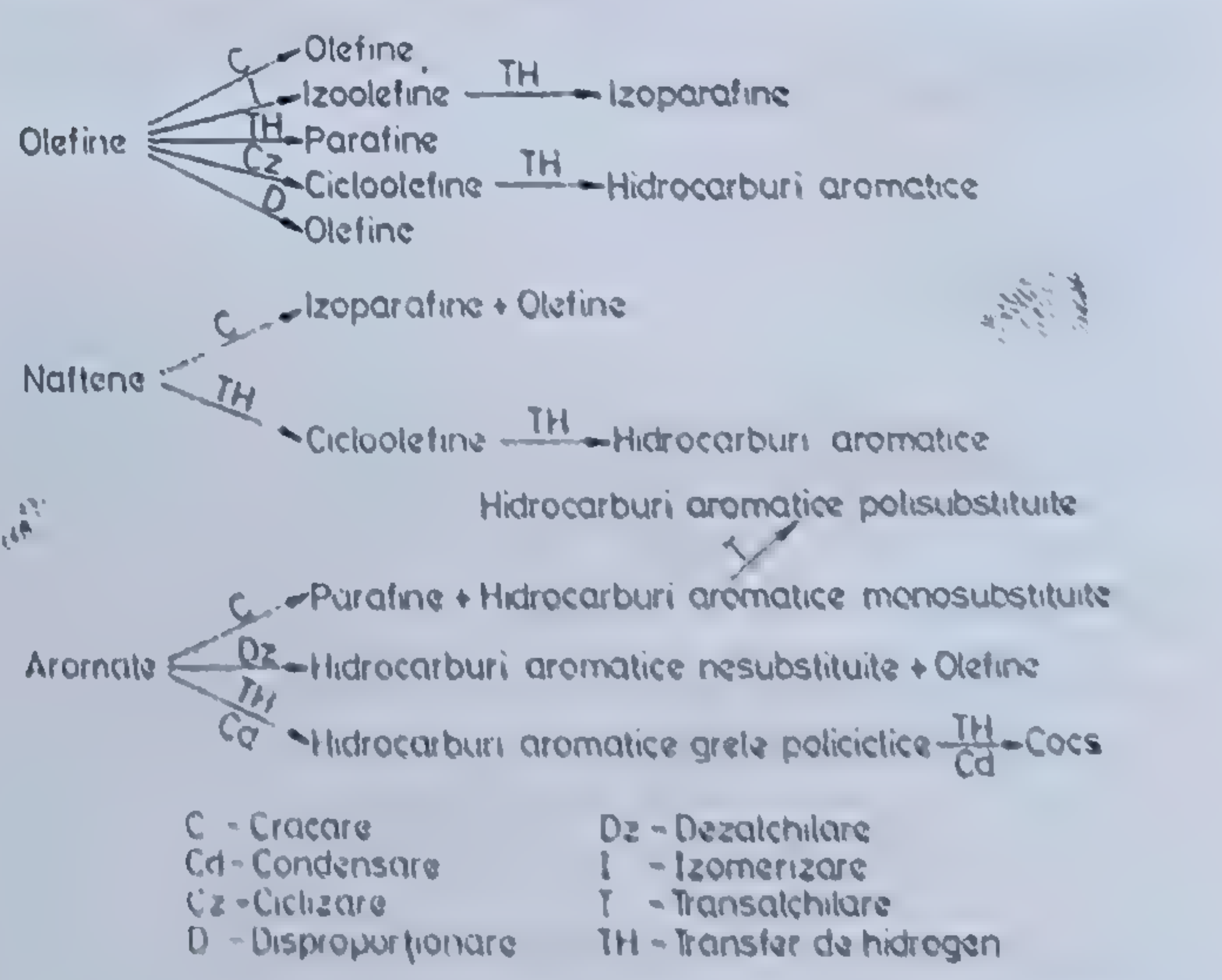

Parafine
C
Parafine + Olefine
Olefine
C
Olefine
Izoolefine
TH
Izoparafine
TH
Parafine
Cz
Cicloolefine
TH
Hidrocarburi aromatice
D
Olefine
Naftene
C
Izoparafine + Olefine
TH
Cicloolefine
TH
Hidrocarburi aromatice
Hidrocarburi aromatice polisubstituite
I
Aromate
C
Parafine + Hidrocarburi aromatice monosubstituite
Dz
Hidrocarburi aromatice nesubstituite + Olefine
TH
Cd
Hidrocarburi aromatice grele policiclice
TH
Cd
Cocs
C - Cracare
Cd - Condensare
Cz - Ciclizare
D - Disproporţionare
Dz - Dezalchilare
I - Izomerizare
T - Transalchilare
TH - Transfer de hidrogen

Fig. 1. Schema relaţiilor de bază în cracarea catalitică.

în moleculă, reactivitatea descreşte în ordinea: olefine, hidrocarburi alchilaromatice (cu lanţuri mai mari de $C_3$), naftene, polimetilbenzeni, parafine, hidrocarburi aromatice nesubstituite. Evident, viteza relativă în *c.c.* a diverselor clase de hidrocarburi poartă amprenta unui caracter complex ce depinde în mare măsură de structura concretă şi masa moleculară a hidrocarburii, de viteza de adsorbţie pe suprafaţa catalizatorului: acest ultim factor capătă dimensiuni majore deoarece adsorbţia precede reacţia. Viteza de adsorbţie descreşte în ordinea: asfaltene, răşini, olefine, cicloolefine, hidrocarburi aromatice, naftene, parafine. Normal parafinele crachează preferenţial în poziţia γ, la oricare capăt al moleculei sau, dacă este o catenă lungă, în mai multe poziţii deodată. Viteza de cracare creşte cu numărul atomilor de carbon din moleculă; în sistemele catalitice, aceasta este de 50—60 ori mai mare decît în sistemele necatalitice. Corespunzător unei mase moleculare egale, izoparafinele crachează mai rapid decît normal-parafinele, între atomii de carbon situaţi în poziţiile β şi γ faţă de un carbon terţiar. Naftenele crachează catalitic cu o viteză mai mare decît parafinele, dar inferioară α-olefinelor, procesul avînd loc atît prin sciziuni în catena alchilică, cît şi prin deschiderea ciclului (numai în cazul speciilor cu mai multe cicluri, ciclohexanul nefiind afectat). Naftenele pot îndeplini reacţii cu transfer de hidrogen, crescînd caracterul aromatic al produsului de reacţie. Izoolefinele crachează mai repede decît normal-olefinele. La o catenă lungă, ruperea poate avea loc simultan în mai multe locuri. Compuşii acestei clase crachează catalitic cu viteze de 1 000—10 000 ori mai mari decît cele realizate în cracarea termică. Viteza de cracare a olefinelor este mai mare decît cea a parafinelor corespunzătoare (cca 100 ori). Izomerizarea este o reacţie rapidă cu atingerea compoziţiei de echilibru. Importante sînt reacţiile cu transfer de hidrogen îndeplinite de izoolefine. Astfel, raportul izo/normal parafine, situat la valori calculate superioare echilibrului termodinamic, se datoreşte şi faptului că olefinele terţiare sînt selectiv saturate la parafinele corespunzătoare. Diolefinele se hidrogenează rapid. Cicloolefinele au tendinţă puternică de izomerizare şi transfer de hidrogen. Dintre hidrocarburile aromatice, benzenul este practic inert. Naftalina, antracenul şi fenantrenul crachează cu viteze foarte mici. Alchilbenzenii prezintă, funcţie de grupul alchil ataşat, reactivităţi favorabile cu creşterea lungimii catenei. Detaşarea grupelor alchilice cu unu şi doi atomi de carbon este o reacţie înceată; ruperea lanţurilor alchilice cu mai mult de doi atomi de carbon are loc chiar de la nucleu. Astfel se explică prezenţa aproape exclusivă a hidrocarburilor aromatice $C_6—C_8$ în benzină şi a hidrocarburilor policiclice mono- şi disubstituite în motorine.

*Catalizatori.* Deoarece catalizatorii pe bază de argile activate (montmorillonit, caolin etc.) se dovedeau incapabili să permită ameliorarea caracteristicilor dorite — activitate, rezistenţă mecanică, stabilitate termică etc. — promovarea procesului de *c.c.* în strat fluidizat a impus catalizatorii sintetici amorfi de tip silice-alumină, cu conţinut scăzut de alumină (low alumina) — 13% $Al_2O_3$ (1948). Ulterior, tehnologia cu timp scurt de reacţie a permis evidenţierea proprietăţilor net superioare ale catalizatorilor cu conţinut crescut de alumină (high-alumina), 27% $Al_2O_3$, conferite de: densitatea mai mare a centrelor active pe unitatea de suprafaţă, accelerarea proceselor difuzionale datorită razei medii a porilor mai mare, stabilitatea termică şi rezistenţa mecanică net superioare etc. Un uriaş salt tehnologic s-a înregistrat prin introducerea (1963) zeoliţilor sau sitelor moleculare, care pot fi folosite la prelucrarea unor fracţii petroliere cu conţinut relativ ridicat de contaminanţi (metale, sulf, compuşi bazici etc.). În procesul de *c.c.* în condiţii industriale se folosesc catalizatorii zeolitici X, Y, erionit, mordenit sintetic. Procedeul în strat fluidizat consumă peste 95% din cantitatea de catalizator zeolitic fabricată în lume (1979). De obicei, formula zeolitului se prezintă sub forma $M_{j/n}(AlO_2)_j(SiO_2)_y \cdot zH_2O$, unde *M* reprezintă cationul care menţine neutralitatea tetraedrelor de aluminiu şi aflat în starea oxidată *n*, iar *j* şi *y*, numărul de tetraedre de aluminiu, respectiv siliciu (tabelul 1). Zeoliţii diferă între ei prin raportul $SiO_2/Al_2O_3$, parametrii reţelei cristaline, compoziţia cationilor, locarea cationilor, abilitatea de schimbare a cationilor, stabilitatea termică, caracteristicile de adsorbţie şi catalitice. Catalizatorii actuali conţin între 3 şi 25% gr. zeolit cu structura cristalină a faujasitului (X sau Y) dispersat într-o matrice sintetică (silice-alumină sau silice-magnezie), naturală (caolin, aloysit) sau semisintetică (amestec de silice-alumină şi argilă). Aplicarea industrială a catalizatorului este dictată de: activitate intrinsecă şi selectivitate, distribuţie convenabilă a mărimii porilor, rezistenţă la contaminanţi, structură stabilă, proprietăţi adecvate de curgere, manufacturare reproductibilă, preţ scăzut, proprietăţi specifice mecanice şi termice. După metodele de preparare, catalizatorii se împart în: catalizatori care conţin site moleculare sintetizate separat de alumina şi chimicalele care formează matricea; catalizatori care conţin site moleculare obţinute prin conversia *in situ* a unei porţiuni dintr-un component argilos (caolin, aloysit). Condiţiile medii pentru sinteza zeoliţilor sînt date în tabelul 2. În ambele metode de preparare există o etapă de transformare

*Tabelul 1*

**Tipuri de zeoliţi**

| $M_{j/n}(AlO_2)_j(SiO_2)_y \times zH_2O$ | *j* | *y* | *z* | $SiO_2/Al_2O_3$ |
|---|---|---|---|---|
| X | 77—96 (tipic 85) | 192-j | ~260 | 2—3 |
| Y | 48—76 (tipic 57) | 192-j | ~260 | 3—6 |
| Mordenit sintetic (ideal) | 8 | 40 | 24 | 9—12 |

(după B. C. Gates ş.a., *Chemistry of Catalytic Processes*, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1979).

*Tabelul 2*

**Condiţii medii pentru sinteza zeoliţilor folosiţi la cracarea catalitică**

| Tipul zeolitului | Compoziţia reactanţilor mol/mol $Al_2O_3$ | | | Temperatura °C | Timp *h* | $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Na_2O$ | $SiO_2$ | $H_2O$ | | | |
| A | 2 | 2 | 35 | 100 | 2—4 | 2 |
| X | 3,6 | 3 | 144 | 100 | 7 | 2,5<br>2—3 |
| Y | 8 | 20 | 320 | 100 | 7 | 5<br>3—6 |
| Mordenit (porii largi) | 6,3 | 27 | 61 | 100 | 168 | 9—12 |

(după B. C. Gates, *Chemistry of Catalytic Processes*, Mc Graw Hill Book Co., New York, 1979).

a sitelor moleculare în catalizatori cu centri acizi prin înlocuirea ionilor de sodiu cu ioni de hidrogen (ionul $NH_4^+$ urmată de calcinare) și/sau cu alți ioni (în special pămînturi rare-PR). Activitatea catalitică se datorește caracterului acid al unor anumiți centri capabili să promoveze reacții cu mecanism ionic, fiind funcție de natura, repartiția și tăria acestor centri. Modelele propuse privind structura centrilor acizi și bazici ai zeoliților decationizați sînt exemplificate în fig. 2. Aluminiul înglobat în rețea tinde să-și completeze orbita *p* cu doi electroni, ducînd la formarea acizilor de tip Lewis (aprotonic) sau tip Brönsted (protonic). Un centru acid Lewis atrage un ion hidrură, dintr-o hidrocarbură parafinică, în timp ce centrul acid Brönsted, apărut ca urmare a hidratării catalizatorului, cedează un proton unei duble legături. Catalizatorii prezintă simultan ambele tipuri, raportul lor fiind funcție de gradul de hidratare, temperatură etc. În comparație cu catalizatorii $SiO_2-Al_2O_3$, zeoliții prezintă o activitate catalitică superioară, datorită, în principal, unei concentrații mai mari de centri activi (~ 50 ori), unei concentrații efective mai mari a hidrocarburilor în vecinătatea unui centru activ, situație care contribuie la mărirea vitezei de cracare și la crearea unor cîmpuri electrice mai puternice în porii zeolitului, cu repercusiuni convenabile asupra polarizării legăturilor C—H. Pentru determinarea acidității (natură, repartiție, tărie) s-au folosit metode cantitative de adsorbție, metode spectroscopice (infraroșu, ultraviolet, Ramman), metode cromatografice și indicatori Hammet. Catalizatorii zeolitici, folosiți majoritar în perioada actuală, se grupează în: (I) catalizatori cu suprafață specifică mică, volum de pori scăzut și densitate aparentă ridicată și (II) catalizatori cu densitate aparentă mică și valori mari pentru suprafața specifică și volumul de pori. În tabelul 3 se prezintă valorile medii ale unor caracteristici fizico-chimice la catalizatori proaspeți și de echilibru. Analizele granulometrice efectuate asupra catalizatorului de echilibru și catalizatorului proaspăt furnizează informații privind circulația, în conjuncție cu caracteristicile privind tipul catalizatorului, atriția datorită echipamentului, performanța cicloanelor etc. O bună circulație în strat fluidizat se realizează pentru cantități semnificative de particule în domeniile $< 40$ µm și $> 100$ µm. Lipsa particulelor fine poate indica o funcționare ineficientă a cicloanelor, găuri în cicloane etc., în timp ce valori $> 5\%$ pentru domeniul 0—20 µm furnizează indicații asupra însușirilor deficitare ale catalizatorului și/sau asupra existenței unei puternice eroziuni în instalație, viteze mari ale aburului, aerului etc. Metalele (Ni, Cu, V, Fe) provin din compușii organo-metalici cu masă moleculară mare (de exemplu, porfirine) conținuți în materia primă și se determină prin absorbție atomică, spectroscopie etc. Aceste elemente sînt catalizatori de dehidrogenare, rezultînd o creștere a randamentelor în hidrogen, cocs, hidrocarburi $C_1$, $C_2$ și o scădere a randamentului în benzină. Sulful tinde să activeze metalele. Din date de spectroscopie electronică și spectroscopie de masă cu ioni secundari s-a constatat că vanadiul se acumulează la suprafața particulei, în timp ce nichelul se răspîndește uniform în interiorul particulei, blocînd accesul la centrii activi. După expunerea la condițiile de regenerare, oxidul de vanadiu migrează în locațiile zeolitului, reacționează cu sita Y, formînd un compus eutectic cu punct de topire mic, ~ 630°C. Fierul provenit din eroziunea echipamentului („fierul vagabond"), spre deosebire de cel provenit din materia primă, este catalitic inactiv. Catalizînd combustia CO la $CO_2$, fierul poate provoca supraîncălziri locale în regenerator sau fenomenul de „ardere ulterioară". Au fost dezvoltate diferite relații care permit evaluarea nivelului de contaminare a catalizatorilor, funcție de reactivitatea specifică a elementelor:

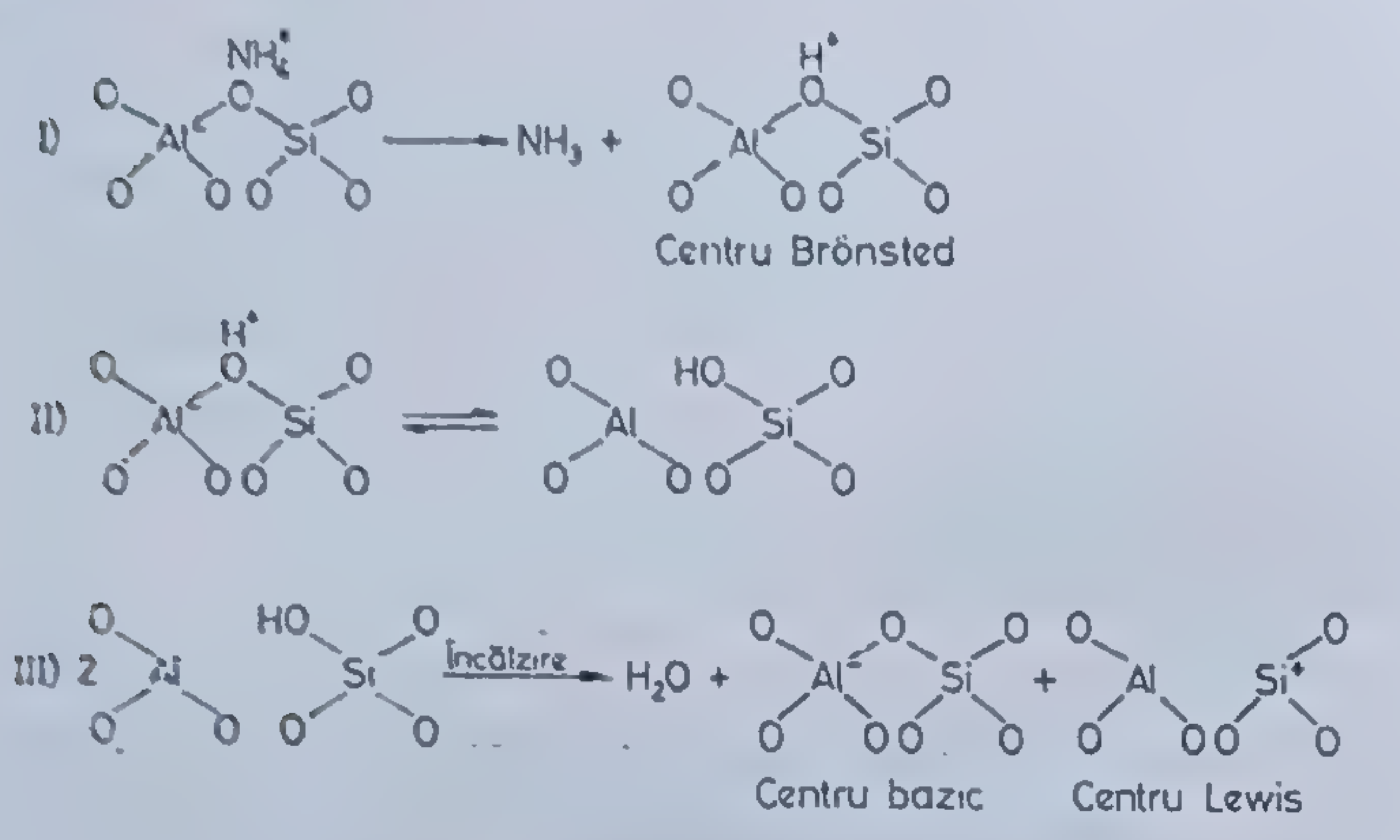


Fig. 2. Modele propuse pentru structura centrilor acizi sau bazici ai zeoliților.

$$\text{Echivalent Ni} = \text{Ni} + \text{Cu} + \text{V}/5 + \text{Fe}/10 \qquad \text{(ppm)}$$

$$\text{Indice de corelație} = 1\,000\,(\text{Fe} + 4\,\text{V} + 14\,\text{Ni} + 14\,\text{Cu}), \qquad (\%\ \text{gr.})$$

$$\text{JNEI} = 1\,000\,(\text{Ni} + 0{,}2\,\text{V} + 0{,}1\,\text{Fe}), \qquad (\%\ \text{gr.})$$

$$\text{DI} = \text{Ni} + \text{Cu} + \text{V}/4 \qquad \text{(ppm)}$$

*Tabelul 3*

**Proprietăți tipice ale catalizatorilor (P = proaspăt; E = echilibru)**

| | Amorf | | Zeolit I | | Zeolit II | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | P | E | P | E | P | E |
| Suprafața specifică, $m^2/g$ | 400—500 | 140—160 | 100—180 | 55—150 | 200—300 | 110—170 |
| Volum de pori, $cm^3/g$ | 0,80—0,90 | 0,40—0,45 | 0,19—0,20 | 0,14—0,19 | 0,41—0,45 | 0,25—0,32 |
| Densitate aparentă în vrac, $g/cm^3$ | 0,41 | 0,70 | 0,78—0,80 | 0,91—0,95 | 0,51—0,55 | 0,65—0,70 |
| Curba granulometrică, % gr. (Regular) | | | | | | |
| 0—20 µm | 2 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 |
| 0—40 µm | 17 | 7 | 17 | 7 | 17 | 6 |
| 0—80 µm | 68 | 69 | 68 | 70 | 68 | 75 |
| Mărimea medie a particulei µm | 64 | 63 | 64 | 61 | 64 | 62 |
| Analiza chimică, % gr. | | | | | | |
| $Al_2O_3$ | 27—28 | 27—28 | 28,0—32 | 28,0—32 | 28,5—30 | 28,5—30 |
| Fe | 0,03 | 0,40 | 0,33—0,46 | 0,60—0,80 | 0,20—0,28 | 0,4—0,5 |
| $SO_4$ | 0,6 | 0,2 | — | — | 0,4 | 0,1 |
| Na ($Na_2O$) | 0,03 | 0,02 | 0,50—0,87 | 0,6—0,9 | 0,75—0,4 | — |

Efectul diminuării activităţii ($>$ 0,5 % gr. metale depuse pe un catalizator convenţional) poate fi contracarat prin practica curentă de împrospătare a zestrei catalizatorului sau pasivarea cu compuşi de antimoniu şi staniu. Nivelul de carbon pe catalizatorul regenerat (CCR) permite aprecierea eficienţei regenerării, precum şi a nivelului de activitate a catalizatorului de echilibru. CCR este funcţie de factori operaţionali (temperatura regenerării, nivelul de catalizator în regenerator, presiunea parţială a oxigenului), însuşirile catalizatorului (regenerabilitate, nivelul de carbon pe catalizatorul uzat, prezenţa promotorilor de combustie) şi caracteristicile tehnologice ale instalaţiei. Nivelul de carbon pe catalizatorul uzat se situează între 0,8 şi 2 % gr.; scăzînd, după regenerare la 0,15—0,5 % gr. pentru catalizatorii promotaţi CCR scade la 0,05—0,15 % gr. În general, o creştere cu 0,1 % gr. a CCR provoacă scăderea conversiei cu 3 %. Capacitatea catalizatorului de a descompune materia primă în produse cu masă moleculară mai mică se determină prin metode standardizate de laborator (Indice Jersey „D+L'' UOP, MAT). Principial, o probă determinată din fracţia petrolieră etalon se trece peste o cantitate cunoscută de catalizator la o temperatură dată, după care se stabileşte distribuţia de produse. Diferitele grade de dezactivare a catalizatorului sînt simulate prin tratare termică la o temperatură ridicată pe diferite perioade de timp. Conversia — în exprimarea testului de microactivitate MAT — reprezintă însumarea randamentelor în gaze, benzină ($C_5$—216°C) şi cocs (% gr.). MAT permite separarea efectelor produse de catalizator de cele cauzate de materia primă şi parametrii de operare. Prelucrarea datelor obţinute la determinarea activităţii permite aprecierea selectivităţii, indicator care exprimă capacitatea unui anumit catalizator de a realiza o anumită distribuţie de produse. În cursul operării, catalizatorul îşi diminuează rapid activitatea, principalele cauze fiind: blocarea temporară şi parţială a centrilor activi prin formarea cocsului („ancrasarea'' porilor); otrăvirea funcţiilor acide ale catalizatorului (temporar sau ireversibil) afectînd activitatea (compuşi bazici cu azot, alcalii), selectivitatea (metale grele), stabilitatea (vanadiu, alcalii), difuzia în pori (nichel, cocsul format ca urmare a acţiunii metalelor dehidrogenante); modificări de textură şi structură (masică sau superficială) ca urmare a dezactivării termice şi hidrotermice („îmbătrînire''). Corespunzător condiţiilor în ciclul reacţie-regenerare, catalizatorul se poate dezactiva termic (datorită temperaturilor mari din regenerator) şi/sau hidrotermic (datorită acţiunii combinate temperatură—abur sau apă). În tabelul 4 se prezintă influenţa tipurilor de dezactivare asupra unor proprietăţi. Otrăvirea produsă de compuşii bazici cu azot este temporară, activitatea catalitică fiind restabilită după regenerare. Metalele alcaline îşi manifestă acţiunea asupra catalizatorilor prin neutralizarea centrilor activi (sodiu, în special, ireversibil) şi elutrierea zeolitului după expunerea la condiţiile de regenerare. Pentru condiţii hidrotermice, gradul de otrăvire scade în ordinea $Mg > Na = K > Ca > Ba$, iar în condiţii termice, $Na = K > Ca = Mg > Ba$.

*Tabelul 4*

**Influenţa tipurilor de dezactivare asupra unor proprietăţi ale catalizatorilor folosiţi la cracarea catalitică**

| Dezactivare / Proprietate | Hidrotermică | Termică |
|---|---|---|
| Suprafaţă specifică, $m^2/g$ | Descreşte | Descreşte |
| Volum de pori, $cm^3/g$ | Schimbare uşoară | Descreşte |
| Densitate aparentă, $g/cm^3$ | Schimbare uşoară | Creşte |
| Diametru mediu al porilor | Creşte | Fără schimbare |

*Variabilele de operare ale procesului.* Randamentele procesului de c.c. sînt determinate de calitatea materiei prime, tipul catalizatorului şi condiţiile de operare. Variabilele de operare ale procesului de c.c. pot fi independente şi dependente. Variabilele independente sînt direct controlate: temperatura de reacţie, presiunea, debitul de reciclu, temperatura de preîncălzire a materiei prime, viteza de spaţiu gravimetrică, activitatea catalitică, debitul de abur de stripare, debitul de alimentare. Variabilele dependente de operare sînt cele care se schimbă ca rezultat al schimbării uneia din variabilele independente: conversia, raport catalizator/hidrocarburi, temperatura de regenerare, debitul de aer de regenerare.

*Temperatura de reacţie* reprezintă temperatura amestecului catalizator-vapori de hidrocarburi în reactor, iar pentru sistemele cu riser se admite temperatura la ieşirea din riser. Temperaturile uzuale de reacţie se înscriu în domeniul 470...540°C. Energia de activare a c.c. variază între 40 şi 120 kJ/mol, viteza de reacţie dublîndu-se la o creştere de temperatură de cca 80°C. Principalele efecte ale creşterii temperaturii de reacţie în instalaţiile industriale, cu menţinerea esenţial constantă a valorilor pentru celelalte variabile independente se rezumă la creşterea: raportului de contactare catalizator/hidrocarburi, conversiei, randamentului în benzină debutanizată, randamentului în gaze ($C_1$—$C_4$), randamentului în cocs, temperaturii în regenerator. Concomitent, are loc o scădere a producţiei de motorine. Totuşi, la o conversie dată, randamentul în cocs tinde să scadă cu creşterea temperaturii (energia de activare de formare a cocsului fiind pozitivă), situaţie care poate duce la mărirea capacităţii de prelucrare pentru o instalaţie a cărei capacitate de ardere a cocsului nu reprezintă un factor restrictiv. O creştere a temperaturii în reactor cu 20°C poate determina o creştere a conversiei cu 7 %. Această variabilă dictează calitatea produselor pentru o conversie dată, în sensul că temperaturi mai mari favorizează reacţii secundare cu energii de activare mai mari, ca: dehidrogenarea cicloalcanilor şi alcanilor, cracarea termică cu formare de proporţii însemnate de hidrocarburi $C_1$ şi $C_2$ etc. Studiile întreprinse în instalaţii pilot (reactor izoterm) au indicat o creştere a randamentului în hidrocarburi nesaturate care au condus la mărirea cifrei octanice a benzinei (atît cea determinată prin metoda „Research'', cît şi cea obţinută prin metoda „Motor''), dar la scăderea susceptibilităţii la etilare a benzinei şi la creşterea densităţii benzinei şi a motorinei.

*Presiunea* în regenerator poate ajunge pînă la 3 at, fiind fixată în limite strînse de proiectarea sistemului de fracţionare. Creşterea presiunii în regenerator are efecte pozitive, dar şi negative. Dintre efectele pozitive se pot enumera: îmbunătăţirea cineticii de regenerare legată de cantităţi mai mici de catalizator în regenerator şi dimensiuni mai mici ale regeneratorului; sarcină mai mică de vapori în coloana de fracţionare; reducerea necesarului de putere a compresorului; îmbunătăţirea eficienţei cicloanelor prin căderi de presiune admise mai mari; îmbunătăţirea eficienţei sistemului de recuperare a puterii. Actual, aceşti factori par să fie prioritari asupra unor efecte negative, ca: distribuţie de produse modificată (randamentul în cocs amplificat); putere suplimentară la suflantă; transport mărit de inert către reactor şi sistemul de fracţionare cu catalizatorul regenerat. S-a constatat că o dată cu creşterea presiunii creşte caracterul saturat al produselor de reacţie (conţinutul în olefine în fracţia $C_3$—$C_4$ scade, cifra octanică a benzinei scade).

*Reciclul* este practicat în scopul măririi randamentului în produse valoroase (de exemplu benzina). Mărirea conversiei şi a randamentului în benzină se obţine prin creşterea raportului de alimentare combinată *CFR*:

$$CFR = \frac{\text{materie primă proaspătă} + \text{reciclu}}{\text{materie primă proaspătă}} \quad \frac{(m^3/h)}{(m^3/h)}$$

Înainte de introducerea catalizatorilor zeolitici, pentru a suplini activitatea catalitică inferioară, o parte din fracțiile cu puncte de fierbere ridicate (între 20 și 50% din materia primă) era recirculată în zona de reacție (în fond, creșterea timpului de contact catalizator-hidrocarburi). Unul din dezavantajele recirculării îl constituie diminuarea capacității de prelucrare raportată la materia primă proaspătă. Odată cu folosirea catalizatorilor foarte activi, de tip zeoliți, a fost posibil să se realizeze convertirea unui procent mult mai mare din alimentarea proaspătă printr-o singură trecere prin zona de reacție, reciclul — caracterizat printr-o stabilitate chimică deosebită — fiind redus în mare parte sau total. Pot fi considerate două tipuri principale de reciclu: reciclul greu și reciclul ușor, acestea producînd efecte diferite într-o unitate de c.c. Reciclul greu, exemplul tipic reprezentîndu-l produsul recirculat de la baza decantorului de mil, conține în concentrație mare compuși aromatici policiclici care crachează pe scară largă la cocs și gaze. Formarea acestui cocs adițional determină o creștere substanțială a temperaturii în regenerator. Recircularea unei fracții ușoare (final 350°C) produce un efect opus. Datorită refringenței chimice manifestate în condițiile procesului de c.c., acest material, în general, nu crachează și nu produce cocs decît într-o măsură redusă; totuși, ridicîndu-și temperatura pînă la temperatura din reactor, absoarbe căldură din sistem. Practicarea acestui mod de operare duce la creșterea vitezei de circulație a catalizatorului și deci la diminuarea temperaturii regeneratorului. O mare parte din particulele de catalizator nereținute de cicloanele reactorului este readusă în zona de reacție de către reciclu. Alimentarea poate fi preîncălzită fie numai prin schimb de căldură cu fluxurile de produse calde, fie printr-un sistem combinat, schimb de căldură și cuptor preîncălzitor. Creșterea valorii temperaturii de preîncălzire a materiei prime reduce cantitatea de căldură cerută pentru a ridica temperatura alimentării la temperatura de reacție. Reducerea cantității de căldură furnizată prin combustia cocsului înseamnă diminuarea cantității necesare de cocs și deci a cantității necesare de aer pentru regenerare, atrăgînd după sine economii de energie provenite din comprimarea și preîncălzirea aerului. Menținînd constante celelalte variabile independente, creșterea temperaturii de preîncălzire produce următoarele modificări în operare: reduce viteza de circulație (și raportul de contactare catalizator/hidrocarburi) la aceeași temperatură de reacție: crește timpul de staționare a catalizatorului în striper, striparea catalizatorului fiind mai eficientă; iar recuperarea hidrocarburilor fiind mai avansată; scade conversia și randamentul în cocs; crește temperatura în regenerator datorită îndepărtării mai reduse a căldurii la o viteză de circulație mai mică. În general, o creștere cu 50°C a valorii acestei variabile se traduce prin ridicarea temperaturii în regenerator cu 10°C, descreșterea conversiei cu 2% și descreșterea randamentului în cocs cu 5—10%. Atunci cînd capacitatea suflantei nu reprezintă un factor limitativ, operarea regeneratorului la temperaturi mai scăzute și obținerea de conversii superioare devin posibile prin temperaturi de preîncălzire mai coborîte.

*Viteza de spațiu gravimetrică* reprezintă raportul între alimentarea combinată și cantitatea de catalizator aflată în zona de reacție, noțiunea fiind aplicabilă, în special, sistemelor cu strat catalitic în reactor și mai puțin sistemelor cu riser. Viteza de spațiu este invers proporțională cu timpul de contact catalizator-materie primă. Prin minimizarea timpului de contact (viteze de spațiu mari), sînt evitate reacțiile secundare de cracare, nedorite, iar selectivitatea este îmbunătățită, randamentul în benzină fiind maximizat. Severitatea operării se poate aprecia prin factorul de severitate obținut prin împărțirea raportului de contactare catalizator/materie primă (kg/kg) la viteza de spațiu gravimetrică (materie primă/catalizator în reactor, kg/kg). Valori mari pentru factorul de severitate indică severități mari.

*Activitatea catalitică.* Efectele unei activități ridicate sînt conversia ridicată, randamentul ridicat de benzină, proporția diminuată de gaze $C_1$, $C_2$, $H_2$, cocs.

*Debitul de abur de stripare.* Catalizatorul uzat care părăsește reactorul este înconjurat de vapori de hidrocarburi cu raport H/C relativ ridicat. A arde acești vapori în regenerator înseamnă: pierderea unor produse valoroase: consum suplimentar de aer de regenerare și eliberarea unei cantități de căldură considerabil mai mare, rezultînd în prima fază temperaturi mai mari în regenerator. Striparea cu abur, efectuată în striper, determină îndepărtarea hidrocarburilor aflate în spațiul de vapori între particulele de catalizator uzat și mai puțin sau deloc a celor aflate în pori. Un catalizator ușor regenerabil are un diametru mediu al porilor mare. O stripare eficientă depinde de cantitatea de abur folosită (pînă la 3 kg abur/t catalizator) și de configurația striperului, un indicator sensibil de apreciere fiind conținutul de hidrogen al materialului ars în regenerator. Cantități importante de abur (5—10% gr. față de materia primă) pot fi folosite la prelucrarea reziduurilor, aburul jucînd un triplu rol: absorbant de căldură; dispersant al moleculelor de hidrocarburi în riser și factor de minimizare al producției de cocs.

*Conversia* este influențată de toate variabilele independente, fiind deosebit de folositoare la corelarea datelor de randament cu calitatea materiei prime și a produselor și cu condițiile de operare. Reprezintă procentul în volum (greutate) din materia primă transformat în benzină, cocs și gaze ($H_2$, $C_1-C_4$). Conversia procentuală poate fi interpretată și ca 100 — procent de fracție petrolieră cu punct de fierbere mai mare decît finalul benzinei 205°C (220°C). Noțiunea „conversie corectată" ține cont de faptul că între finalul benzinei și inițialul materiei prime distilă o fracție rezultată totuși în urma reacțiilor de cracare, această noțiune dovedindu-se utilă mai ales pentru cazul prelucrării materiilor prime reziduale, caracterizate prin puncte inițiale de fierbere mai ridicate.

*Raportul de contactare catalizator/materie primă* reprezintă raportul, în greutate, dintre debitul (viteza) de circulație a catalizatorului și debitul de materie primă proaspătă sau debitul de alimentare combinată (mai uzual). Prin intermediul vitezei de circulație a catalizatorului, raportul de contactare C/O este influențat, practic, de orice schimbare în variabilele de operare independente. O schimbare a vitezei de circulație a catalizatorului atrage după sine modificarea temperaturii și a timpului de ședere în regenerator, cu repercusiuni asupra nivelului de carbon pe catalizatorul regenerat. Conversia variază direct proporțional cu raportul de contactare și deci cu severitatea operării. La o anumită temperatură și conversie, randamentul de cocs crește odată cu raportul de contactare, scăzînd raportul benzină/cocs. Valorile uzuale se situează între 6—12.

*Temperatura de regenerare* este influențată de viteza de circulație a catalizatorului, producția de cocs, proprietățile catalizatorului etc. În regeneratoarele convenționale cu temperaturi $< 700°C$, la concentrații de oxigen mici, tot oxigenul din fază densă este folosit pentru reacțiile primare de ardere a carbonului și hidrogenului. Combustia $CO \rightarrow CO_2$ în fază densă sub 700°C pare să decurgă foarte încet. În faza diluată, combustia CO are loc în proporții substanțiale, datorită și acțiunii catalitice a contaminanților metalici aduși de materia primă (ardere ulterioară sau secundară). Crescînd cantitatea de aer de regenerare, carbonul de pe catalizator este îndepărtat într-un grad mai mare, ceea ce duce la creșterea temperaturii în faza densă și la diminuarea vitezei de circulație a catalizatorului; în aceleași condiții conversia oxidului de carbon la dioxid de carbon poate lua proporții îngrijorătoare. Prin folosirea promotorului de combustie a oxidului de carbon se obține un cîștig privind flexibilitatea operării regeneratorului. Arderea $CO \rightarrow CO_2$ are loc în faza densă, arderea secundară nemaifiind o problemă capitală și putînd fi ținută sub control prin ajustarea debitului de aer. Întrucît reacția $CO \rightarrow CO_2$ eliberează de două ori mai multă energie decît reacţia $C \rightarrow CO_2$, căldura dezvoltată suplimentar provoacă o viteză de circulaţie mai mică, dictată de ridicarea temperaturilor în regenerator.

*Debitul de aer de regenerare* este dependent de cantitatea de cocs formată şi deci de severitatea operării. Carbonul pe catalizatorul regenerat creşte dacă necesarul de aer nu este furnizat. În situaţia existenţei unui exces de aer, arderea CO la $CO_2$ poate avea loc în faza diluată, producîndu-se temperaturi ridicate la partea superioară a regeneratorului, cicloane, camera plenum etc. Pentru a menţine temperatura în regenerator în limite rezonabile se pot folosi pentru răcire aburul sau apa, dar nu trebuie neglijate efectele negative, care afectează catalizatorul (sinterizarea porilor, degradarea hidrotermică). În general, diferenţa de temperatură între faza densă şi faza diluată este controlată automat. Analize Orsat ale gazelor arse şi analizoare de $O_2$ în fluxul de gaze arse pot da indicaţii asupra stării arderii cocsului depus pe catalizator.

**Materii prime şi produse.** Gama *materiilor prime* prelucrate în c.c. cuprinde distilate provenite din : distilarea atmosferică, distilarea în vid, solventare, reducerea de viscozitate, cocsare. În ultimii ani, se observă tendinţa introducerii în circuitul materiilor prime a fracţiilor petroliere mai grele, ca : reziduul atmosferic, fracţia obţinută printr-o tăiere mai adîncă la distilarea în vid, uleiul demetalizat şi extractul obţinut la solventarea reziduului de vid. Factorii care caracterizează calitatea materiei prime sînt limitele de distilare, compoziţia pe clase de hidrocarburi, densitatea, concentraţia impurităţilor (sulf, azot, metale grele etc.). La conversie echivalentă, randamentele de benzină şi de cocs cresc cu creşterea temperaturii medii de fierbere, în timp ce randamentul în gaze scade. Materiile prime parafinoase sînt superioare celor aromatice, în sensul că, la un randament de cocs dat, se obţine mai multă benzină. Pentru o creştere cu 0,1 a factorului de caracterizare, $K_{UOP}$, deşi randamentul în benzină creşte cu 0,6—0,7 %, cifra octanică Research scade cu 0,4 unităţi (la conversie constantă). Materiile prime care conţin izoparafine şi naftene produc, cu bune randamente, benzină cu cifră octanică ridicată. Compuşii cu sulf apar în proporţie de la 0,2 la 5 % gr. Desulfurarea produce mari cantităţi de $H_2S$, care, prin sulfurizare, activează metalele. *Produsele* c.c. conţin un procent limitat de compuşi cu sulf. Oxizii de sulf, $SO_2$ şi $SO_3$, degajaţi la arderea cocsului în regenerator sînt poluanţi. Metalele care se găsesc în fracţiile grele se depozitează, aproape cantitativ, pe catalizator, producînd efecte semnificative. Au fost propuşi diferiţi indicatori pentru a estima calitatea materiei prime din punct de vedere al conţinutului de metale :

$$\text{Ni echivalent} = \text{Ni} + \frac{\text{V}}{4{,}8} + \frac{\text{Cu}}{1{,}28} + \frac{\text{Fe}}{7{,}1} \qquad \text{(ppm)}$$

$$\text{Factor de metale} = 10\,(\text{Ni} + \text{Cu}) + \text{Fe} + \text{V} \qquad \text{(ppm)}$$

Tendinţa de formare a cocsului necatalitic se apreciază prin diferite metode de distilare distructivă (Conradson, Ramsbottom). Acest cocs, producînd implicaţii serioase în echilibrul termic al instalaţiei, în cazul prelucrării de fracţii mai grele, provine din compuşi policiclici cu masă moleculară mare, care se depozitează pe suprafaţa fierbinte a catalizatorului (asfaltenele cantitativ), avînd puncte de fierbere prea ridicate pentru a putea fi vaporizaţi sau stripaţi. Dintre produsele obţinute prin c.c., benzina debutanizată acoperă un interval de fierbere $C_5$ — 205°C (220°C), $d_4^{20}$ variind între 0,73 şi 0,76. Cifra octanică Research (F 1) variază între 86 şi 95, fiind funcţie de compoziţia materiei prime, catalizator şi diferitele variabile de proces. În materiile prime sînt preferate hidrocarburile naftenice care, fie că se dehidrogenează, fie că crachează, produc aromate şi olefine, posesoare ale unor cifre octanice ridicate. Creşterea procentului de parafine în materia primă conduce la o proporţie crescută de olefine în benzină. Intervalul de fierbere al benzinei influenţează sensibil cifra octanică. Datorită cifrelor octanice de amestec mari, hidrocarburile $C_4$ sînt preferate, dar menţinute în măsura respectării valorii admise pentru tensiunea de vapori. Hidrocarburile aromatice, care fierb în domeniul benzinei ($C_6$—$C_9$), ridică sensibil cifra octanică în porţiunea finală a curbei de distilare. Din cauza conţinutului mărit de parafine, miezul fracţiei are cifra octanică mai coborîtă. Faţă de zeoliţi, catalizatorii de alumosilice produc benzină cu cifră octanică mai mare, dar cu randamente mai scăzute. Totuşi, pentru o instalaţie dată, funcţionarea cu catalizator zeolitic furnizează un număr mai mare de octani. Datorită capacităţii sporite de transfer a hidrogenului, zeoliţii produc randamente scăzute de olefine, proporţii mari de hidrocarburi aromatice, precum şi o recuperare de lichid superioară. Capacitatea de transfer a hidrogenului, negativă în sensul saturării hidrocarburilor şi deci al micşorării cifrei octanice, este compensată prin operarea la timpi de reacţie sensibil micşoraţi, reducîndu-se ponderea reacţiilor secundare (hidrogenarea olefinelor şi dehidrogenarea aromaticelor la produse cu raport H/C scăzut). Cifra octanică creşte ca urmare a : ridicării temperaturii de reacţie ; reducerii presiunii parţiale a hidrocarburilor în mediul de reacţie (realizată prin reducerea presiunii pe reactor sau introducerea de abur dispersant) ; reducerii cocsului remanent etc. Benzinele prezintă o bună susceptibilitate la etilare. O compoziţie tipică pe clase de hidrocarburi în % gr. arată : saturate 35—50, olefine 25—40 şi aromate 20—35. Conţinutul de sulf al benzinei este dependent de concentraţia de sulf în materia primă, reprezentînd cca 10 % gr. Ultimele 10 % distilate conţin 50 % din cantitatea totală de compuşi cu sulf care distilă în intervalul de fierbere al benzinei. C.c. furnizează componente gazoase valoroase pentru chimizare : propan, propenă, izo- şi normal butene, izobutan. Hidrocarburile $C_3$ şi $C_4$ reprezintă 70—80 % din randamentul în gaze. Fracţia $C_3$ conţine ~2/3 propenă, în timp ce în fracţia $C_4$ se găsesc 35—45 % butene şi 40—55 % izobutan. Cca 50 % din sulful conţinut de materia primă se transformă în $H_2S$. Calitatea motorinelor depinde de materia primă şi raţia de recirculare. Majoritatea instalaţiilor sînt profilate pe obţinerea de motorine uşoare de ciclu şi motorine grele de ciclu (motorine clarificate). Motorinele de ciclu au $d_4^{20}$ cuprinsă între 0,9 şi 0,99, scăzînd cu creşterea conversiei. Motorina uşoară prezintă o cifră cetanică scăzută, datorită caracterului puternic aromatic (> 70 %), dar caracteristicile de ardere şi eventual conţinutul de sulf pot fi ameliorate prin hidrotratare. Catalizatorii amorfi de silice-magnezie se remarcă printr-o selectivitate remarcabilă în motorină uşoară. Motorinele grele pot constitui componenţi de diluare pentru combustibili. Fracţia cea mai grea din efluent (slurry) se recirculă parţial (total) în zona de reacţie. Raţii mari de recirculare determină amplificarea caracterului aromatic al motorinelor. Motorinele pot antrena pînă la 40 % din sulful adus de materia primă. Cocsul depus pe catalizator constă din carbon, hidrogen (6—15 % gr.) şi sulf (pînă la 10 % gr. din sulful introdus cu materia primă). În general, se consideră trei surse distincte de formare a cocsului : cocsul catalitic produs, pe de o parte, datorită activităţii intrinseci a catalizatorului (zeolit şi matrice), iar pe de altă parte datorită reacţiilor de dehidrogenare înlesnite de prezenţa metalelor depuse pe catalizator ; cocsul provenit din precursorii de cocs conţinuţi de materia primă şi decelaţi prin determinările Conradson sau Ramsbottom (acesta include cantitativ asfaltenele, pînă la 80 % din compuşii aromatici cu 5 cicluri, precum şi compuşii policiclici cu masă moleculară mare) ; cocsul corespunzător circulaţiei de catalizator, a cărui compoziţie (hidrocarburi care fierb în domeniul motorinelor) şi cantitate sînt funcţie de eficienţa stripării şi viteza de circulaţie a catalizatorului. Tabelul 5 prezintă randamente tipice în c.c. (coloana A), precum şi cele realizate prin prelucrarea diferitelor fracţii (motorină, reziduu atmosferic).

**Realizarea industrială.**

Procesul de c.c. are loc în regim adiabatic în fază de vapori, la temperaturi cuprinse în domeniul 400...540°C şi presiuni

*Tabelul 6*

**Randamente în cracarea catalitică**

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| Materia primă | distilat de vid | motorină | reziduu |
| Densitate, kg/m$^3$ | 900 | 893 | 926 |
| Cocs Conradson, % gr. | 0,2 | 0,11 | 5,1 |
| Metale (Ni + V), ppm | 2 | — | 15 |
| Sulf, % gr. | 0,3 | 0,4 | 1,3 |
| Conversie, % gr. | 77,1 | 76,85 | 71,51 |
| $C_2^-$, % gr. | 2,9 | 4,1 | 3,5 |
| $C_3$, % gr. | 1,8 | 5,59 | 4,1 |
| $C_3^-$, % gr. | 4,2 | | |
| $C_4$, % gr. | 6,3 | 10,82 | 7,31 |
| $C_4^-$, % gr. | 5 | | |
| Benzină, % gr. | 51,6 | 51,74 | 46,9 |
| Motorină ușoară, % gr. | 17,9 | 13,36 | 18,29 |
| Motorină grea, % gr. | 6 | 9,79 | 10,2 |
| Cocs, % gr. | 4,3 | 4,6 | 9,7 |

de 1,2—2,4 at. Regenerarea catalizatorului se realizează controlat, cu aer, la temperaturi și presiuni mai mari: 630...750°C și, respectiv 1,4—2,8 at.

*Instalații cu reactor și regenerator alăturate (side-by-side).* Printre avantajele prezentate de Model IV (Esso) se enumeră reducerea înălțimii totale a unității și a diametrului vaselor la o capacitate de prelucrare comparabilă. Uzura avansată a catalizatorului, eroziunea conductelor la coturi, precum și amorsarea reacțiilor de ardere a cocsului în conducta ascendentă de transport a catalizatorului uzat sînt în mare parte atenuate prin proiectarea semicirculară a conductelor de circulație. Crearea diferenței de densitate între cele două ramuri ale conductei în U duce la apariția unei diferențe de presiune, ceea ce determină la rîndul ei curgerea catalizatorului. Diferența de densitate pe conducta de transport spre reactor al catalizatorului regenerat este obținută prin injectarea vaporilor de materie primă și abur, în timp ce sensul de circulație spre regenerator al catalizatorului uzat este asigurat prin introducerea aerului de control. Pe de altă parte, un sens corect de circulație este menținut prin presiunea și diferența de nivel ale straturilor catalitice în cele două aparate. Se cunosc și variante ale instalației Model IV cu regenerator suplimentar sau cu striper scos în afara reactorului („Flexicracking" — Esso) (fig. 3).

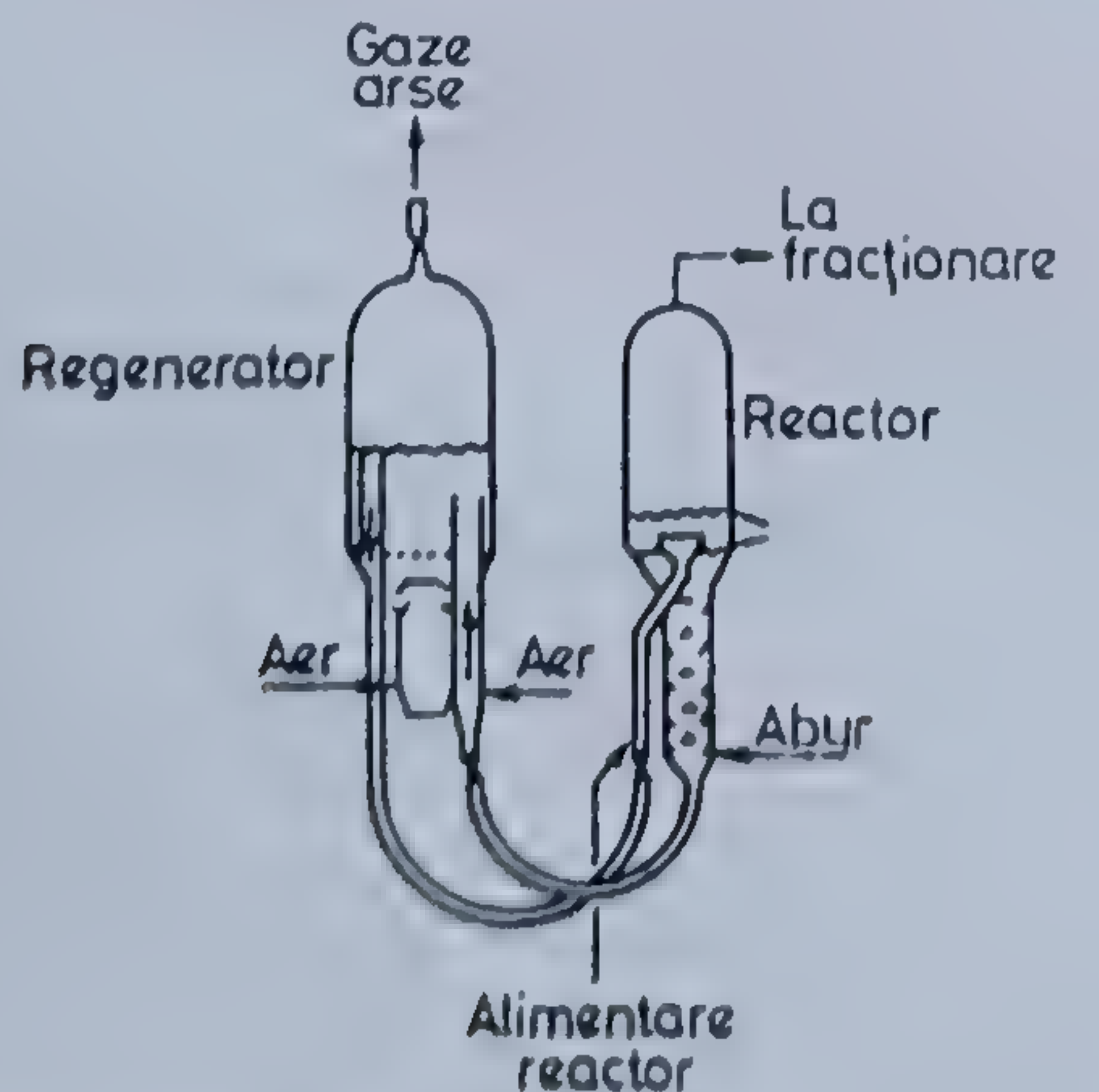


Fig. 3. Schema tehnologică a instalației de cracare catalitică (*Model IV*).

*Instalații cu amplasare integrată a reactorului și regeneratorului.* Asamblarea într-o manta comună a reactorului și regeneratorului permite obținerea de economii substanțiale de metal, ca urmare a simplificării structurii de susținere. În același timp, circulația din aparatul superior în aparatul inferior se face prin cădere liberă, fără a mai fi necesar un agent de transport. Amplasarea reactorului deasupra regeneratorului conferă tipurilor respective de instalație posibilitatea funcționării cu o presiune mai ridicată în regenerator, situație care atrage după sine reducerea dimensiunilor și, implicit, o zestre mai mică de catalizator. La instalația „Stacked" (UOP), reactorul este situat deasupra regeneratorului. Vaporii de hidrocarburi antrenați de catalizatorul uzat sînt reintorși în reactor prin stripare într-un aparat exterior. Catalizatorul regenerat iese din regenerator pe la partea inferioară, fiind antrenat, spre reactor, cu vaporii de materie primă, printr-o conductă exterioară care prefigurează riser-ul instalațiilor viitoare. 90% din căldura degajată la combustia cocsului este utilizată pentru producerea de abur și menținerea temperaturii de reacție, inclusiv căldura de reacție (fig. 4). La instalațiile de tip „Orthoflow-B" (amplasarea inversă a aparatelor) conductele de transport sînt drepte și situate în interiorul aparatelor, fenomenele de eroziune și pierderile de căldură fiind minime.

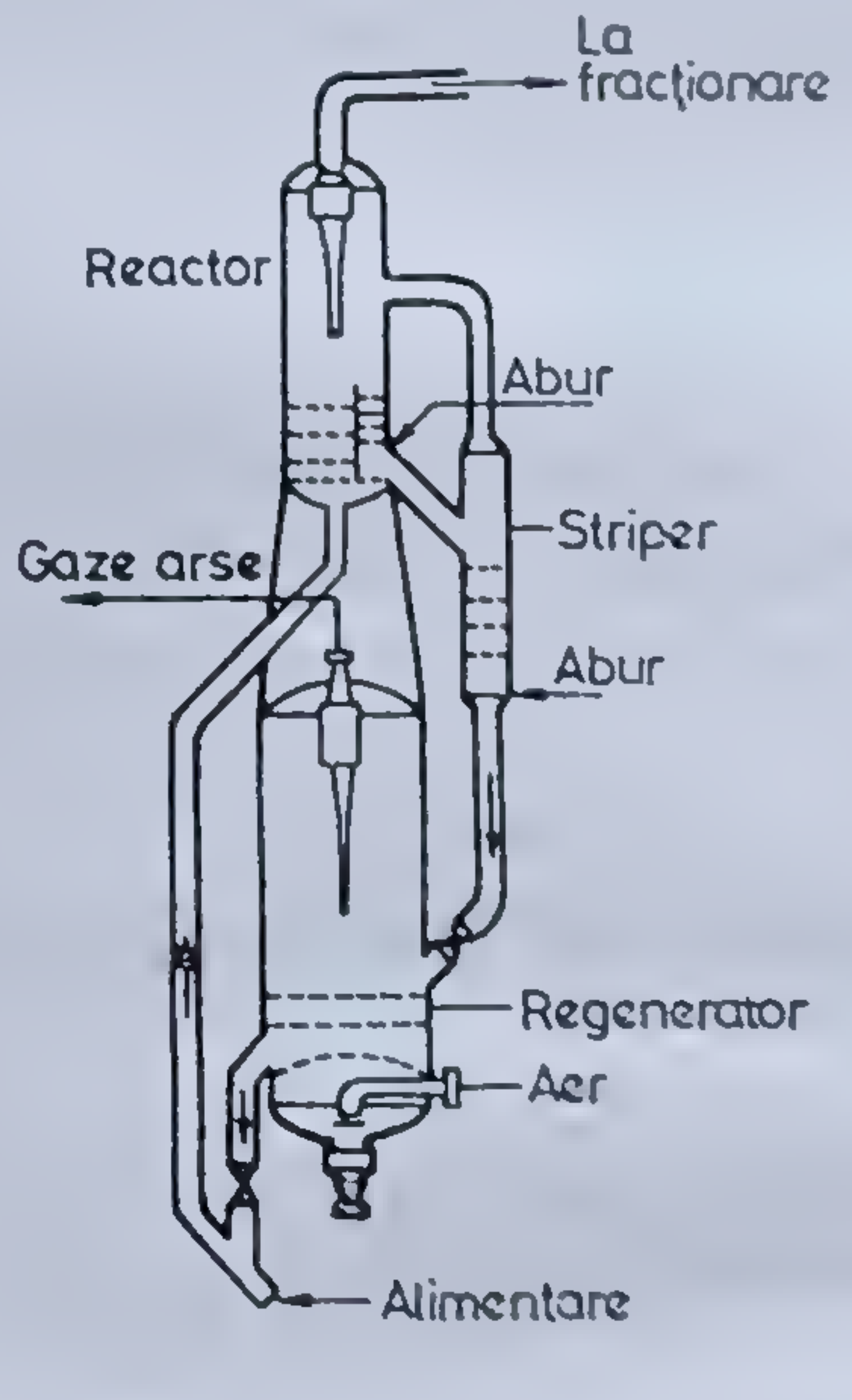


Fig. 4. Schema tehnologică a instalației de cracare catalitică cu reactorul situat deasupra regeneratorului.

*Instalații cu două trepte de reacție.* Prelucrarea de materii prime grele și dorința obținerii unor randamente sporite de benzină au impulsionat proiectarea instalațiilor cu două trepte de reacție, instalații a căror caracteristică principală este asigurarea unui timp de reacție diferențiat după natura materiei prime proaspete și, respectiv, fracției reziduale. Deoarece în treapta a doua de reacție se prevăd condiții diferite de cracare, instalațiile de acest tip se deosebesc de instalațiile obișnuite care funcționează cu reciclu. Recircularea motorinei ușoare (220°C...350°C) — fracție recunoscută pentru stabilitatea sa chimică — este eficientă în acest tip de instalație. Principial, materia primă este supusă cracării în conducta ascendentă de transport a catalizatorului regenerat (prima treaptă). Materialul neconvertit circulă împreună cu catalizatorul parțial uzat spre un reactor clasic, în a cărui fază densă se continuă reacțiile de cracare (a doua treaptă). Acest tip de proces este exemplificat de instalația în două trepte și instalația „Orthoflow C". O instalație (1967, Texaco) cu cracare segregată și cu elemente perfecționate privind proiectarea regeneratorului şi a striperului este prezentată în fig. 5.

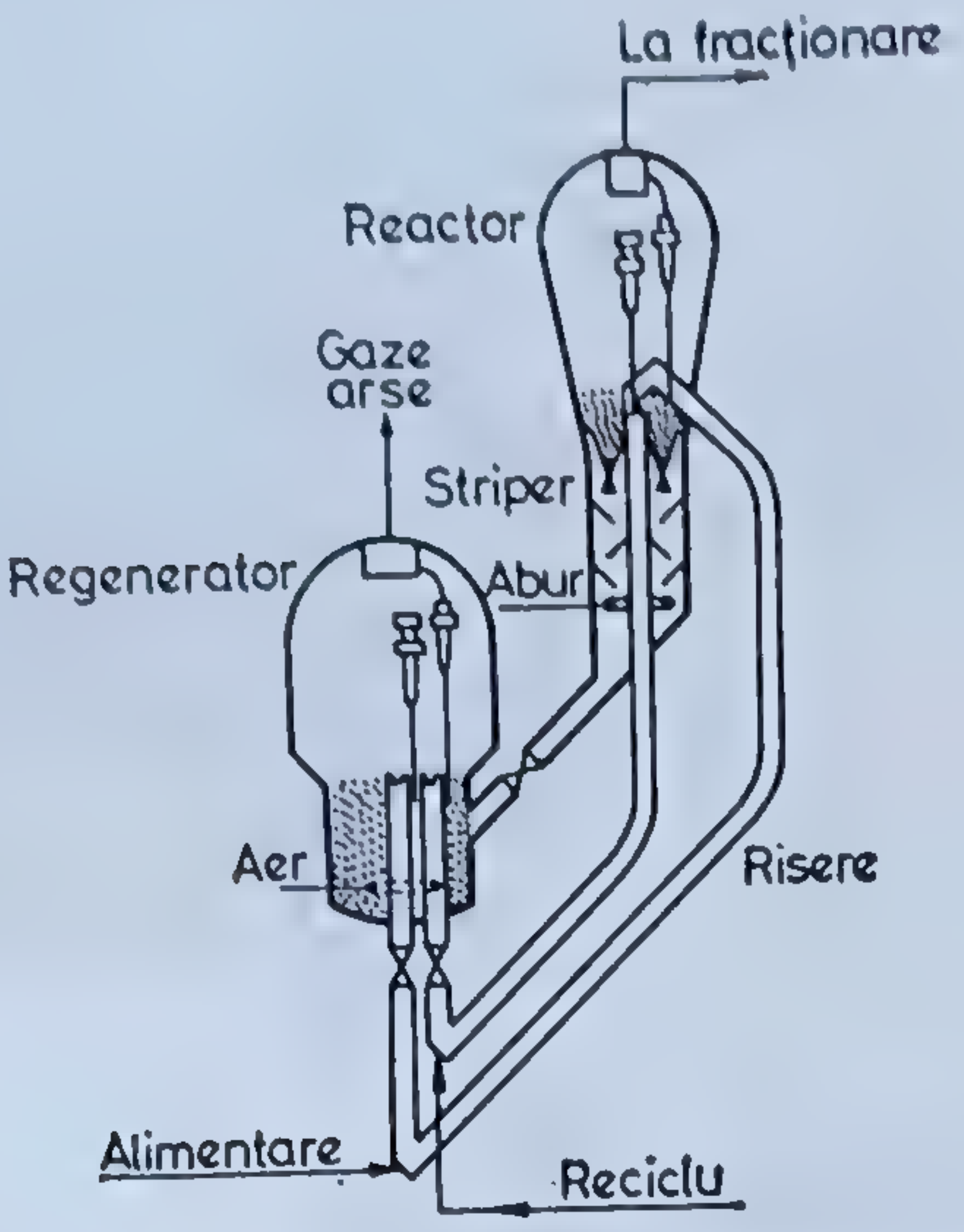

La fracţionare
Reactor
Gaze arse
Striper
Regenerator
Abur
Aer
Risere
Alimentare
Reciclu

Fig. 5. Schema tehnologică a instalaţiei de cracare catalitică cu două trepte de reacţie.

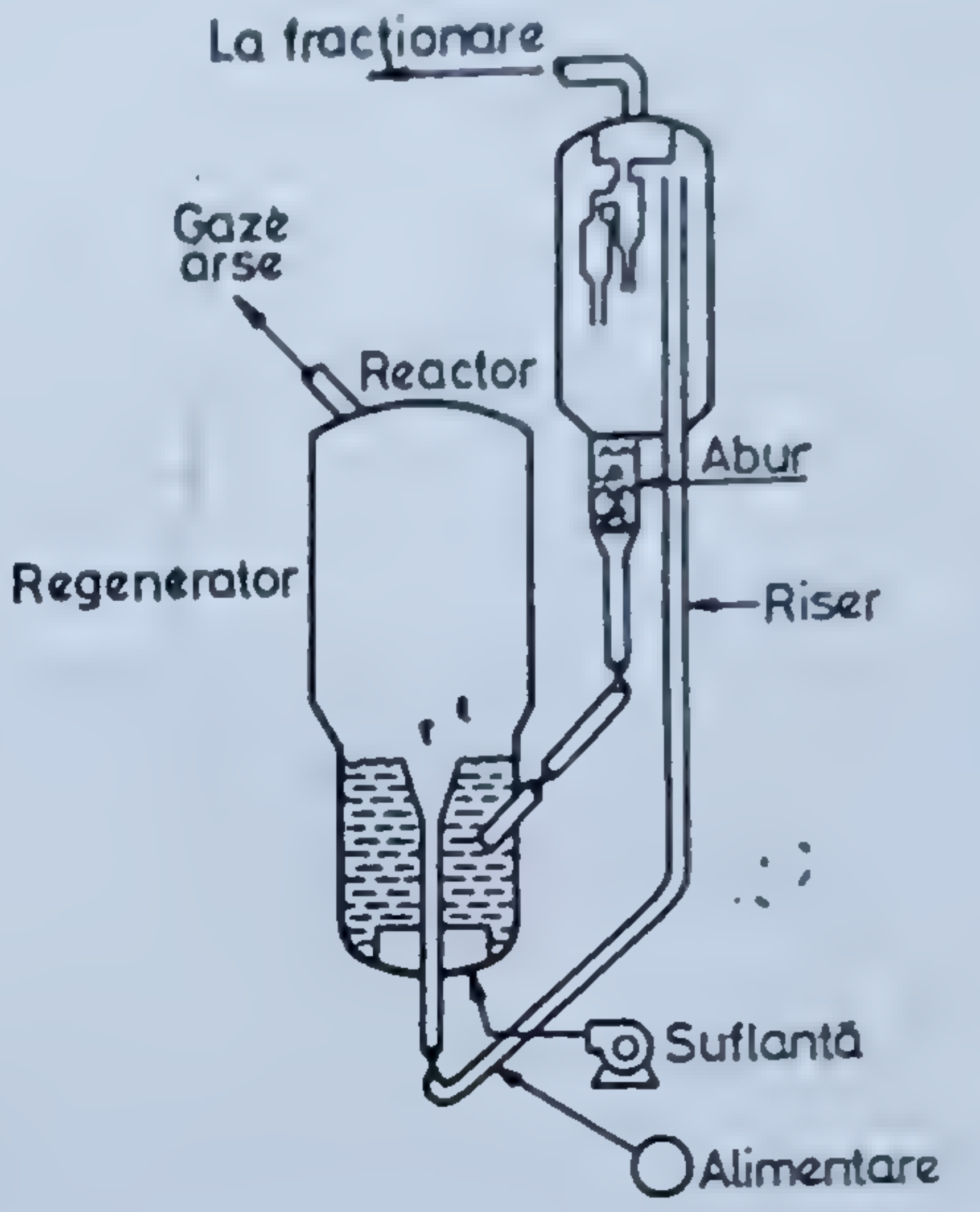

La fracţionare
Gaze arse
Reactor
Abur
Regenerator
Riser
Suflantă
Alimentare

Fig. 6. Schema tehnologică a instalaţiei de cracare catalitică cu zonă de reacţie în conducta ascendentă (riser).

*Instalaţii cu zonă de reacţie în conducta ascendentă* (*riser*). Conducta de transport a catalizatorului regenerat fusese gîndită numai ca mijloc de circulaţie, crezîndu-se că reacţiile de cracare au loc în proporţii substanţiale în faza densă a reactorului. Ulterior, apariţia catalizatorilor zeolitici foarte activi şi posibilitatea reducerii ponderii reacţiilor secundare de supracracare au facilitat dezvoltarea tehnologiei cu timp scurt de reacţie. Noua concepţie s-a putut grefa pe toate tipurile existente de procese în strat fluidizat (v. instalaţiile descrise anterior), determinînd o extindere fără precedent, ca număr şi capacitate, a instalaţiilor care folosesc această tehnologie. Noţiunea atribuită aparatului reactor s-a modificat, acest utilaj devenind de fapt o incintă în care are loc separarea vaporilor produselor de reacţie de catalizator (disengager). Concomitent, zestrea de catalizator s-a redus considerabil. Procesul Model IV a fost perfecţionat, luînd naştere diferite variante de instalaţii, Flexicracking (Esso) diferenţiate prin: cracare exclusivă în riser; zonă de reacţie combinată (riser + strat catalitic în reactor) şi cracare în riser, cu disengager-ul deasupra regeneratorului (fig. 6). O schemă tipică a unei instalaţii cu riser „Straight riser'' (UOP) mai păstrează un nivel variabil de catalizator în fază densă în reactor. Ulterior, în scopul separării rapide a catalizatorului de produsele de reacţie, au fost realizate variante îmbunătăţite: cu deflexiunea simplă a amestecului prin montarea unui teu la capătul riserului, cu dirijarea fluxului direct în cicloane (fig. 7); cu cap de distribuţie cu fante; cu grătare de deflexie. Elementele principale ale schemei de principiu a instalaţiei sînt similare la majoritatea procedeelor utilizate. Temperaturi de preîncălzire a materiei prime în domeniul 200...315°C sînt asigurate prin schimb de căldură cu fluxurile de produse calde ale coloanei principale de fracţionare şi (uneori) prin încălzire în cuptor. Materia primă amestecată cu reciclul pătrunde în riser unde întîlneşte catalizatorul regenerat (cca temperatura din faza densă a regeneratorului). Catalizatorul este transportat în fază diluată în riser, contactul intim catalizator-hidrocarburi asigurînd condiţiile propagării reacţiilor specifice de c.c. Densitatea amestecului scade de la cca 80 kg/m$^3$ la 50 kg/m$^3$, viteza medie a vaporilor fiind de cca 0,6—0,75 m/s. Cicloanele, uzual în două trepte, sînt prevăzute pentru separarea particulelor fine de catalizator de vaporii pro-

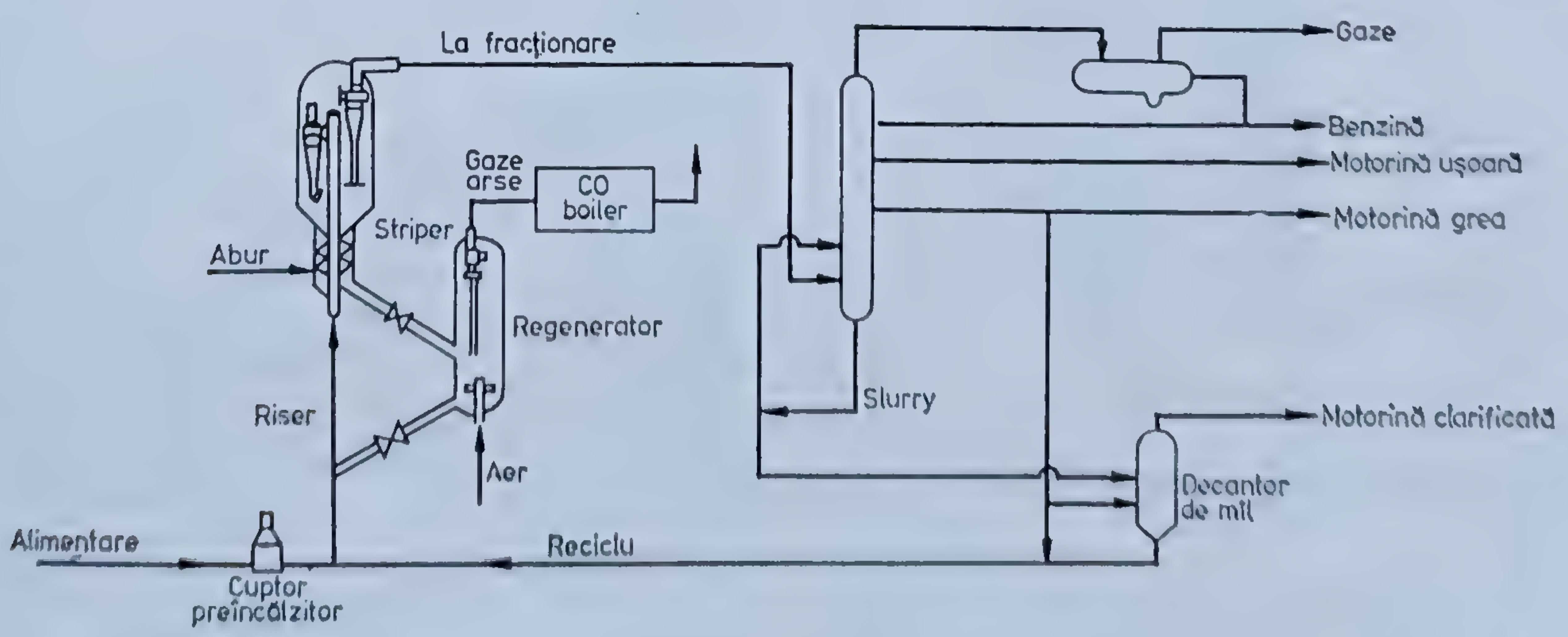

La fracţionare
Gaze
Benzină
Motorină uşoară
Motorină grea
Gaze arse
CO boiler
Striper
Abur
Regenerator
Riser
Slurry
Motorină clarificată
Aer
Decantor de mîl
Alimentare
Reciclu
Cuptor preîncălzitor

Fig. 7. Schema tehnologică a instalaţiei de cracare catalitică cu zonă de reacţie în conducta ascendentă în variantă îmbunătăţită.

dusului de reacţie. Efluentul este trecut spre coloana principală de fracţionare, unde se separă gazul bogat, benzina nestabilizată, motorinele şi reziduul (slurry). Gazele şi benzina sînt ulterior prelucrate într-o instalaţie de concentrare şi fracţionare (comprimare, absorbţie, distilare), obţinîndu-se gazul sărac ($H_2S$, metan, etan inert), fracţia $C_3$ (propan şi propenă), fracţia $C_4$ (butani, butene), benzina debutanizată. De obicei, există o instalaţie de reducere a conţinutului compuşilor cu sulf în gaze şi benzină (Merox). Produsul de bază al coloanei de fracţionare este trecut într-un vas decantor în scopul concentrării cantităţilor minore de catalizator nereţinute de cicloane. Fluxul care iese pe la baza decantorului reprezintă reciclul, lui putîndu-i-se adăuga, la dorinţă, motorinele. Catalizatorul care părăseşte reactorul este stripat cu abur în aparatul denumit striper pentru îndepărtarea vaporilor de hidrocarburi. Regenerarea catalizatorului uzat se face cu aer preîncălzit (130...230°C) furnizat de o turbosuflantă. Catalizatorul regenerat iese în fază densă, cca 400 kg/m³, pe la baza regeneratorului, unindu-se la baza riserului cu fluxul de hidrocarburi. Particulele fine de catalizator reţinute de cicloane se întorc în faza densă (600...680°C). Instalaţia poate fi prevăzută cu arzător de oxid de carbon (CO boiler), pentru recuperarea avansată a căldurii din gazele arse ale regeneratorului. Aceeaşi firmă a reconsiderat unele elemente de proiectare, adoptînd o soluţie originală privind regenerarea la temperaturi înalte. Regeneratorul cuprinde un combustor, un schimbător de căldură tip riser şi o secţie de amestecare. Acest tip de aparat asigură o regenerare mai eficientă prin regimul uniform al temperaturilor şi compoziţiilor de gaze.

În scopul corelării timpului de reacţie cu caracteristicile materiei prime şi deci al optimizării randamentului de benzină, a fost propusă o schemă de instalaţie care prevede, pentru diferite cote pe riser, puncte multiple de injecţie ale alimentării combinate (1971, Gulf). Vechile instalaţii cu amplasare coaxială a reactorului şi a regeneratorului îşi modifică înfăţişarea prin introducerea riserului. Tehnologia ,,Ultracat'' (Amoco) prezintă o tehnică îmbunătăţită privind striparea şi regenerarea, carbonul pe catalizatorul regenerat scăzînd sub nivelul de 0,05% gr. Tipul de instalaţie ,,Ultra-Orthoflow'' (M. W. Kellogg) cuprinde conceptele noi privind regenerarea şi reacţia (riser exterior cu cot la 90° cu descărcare directă în ciclon) (fig. 8).

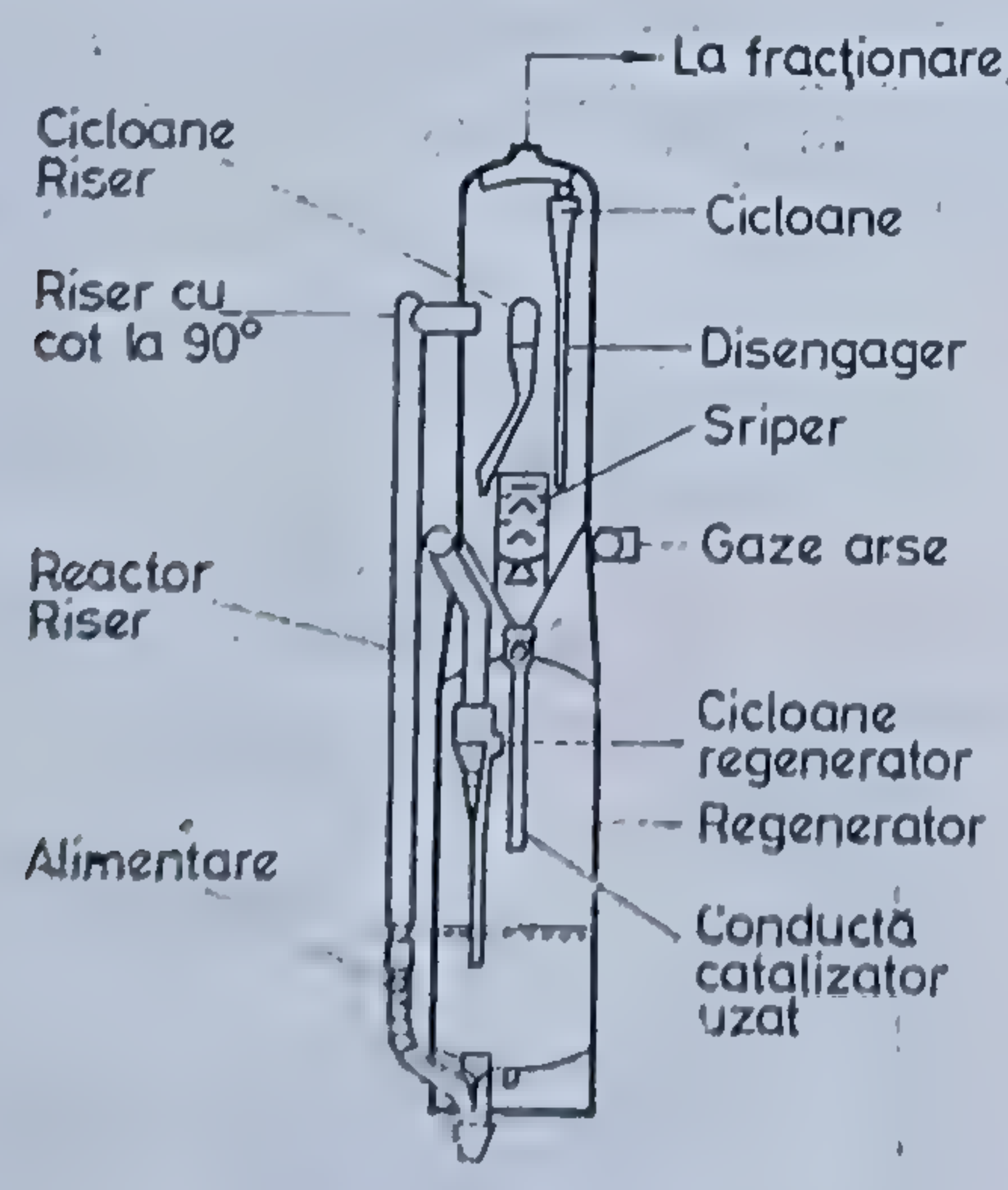


Fig. 8. Schema tehnologică a instalaţiei de cracare catalitică (*Ultra-Orthoflow*).

*Instalaţii pentru prelucrarea materiilor prime reziduale.* Un mijloc eficient pentru prelucrarea fracţiilor reziduale îl constituie procesul de c.c. adaptat, reproiectat sau cuplat cu alte procese (hidrodesulfurare, hidrocracare etc.) funcţie de materia primă, de randamentul şi calitatea produselor dorite şi de beneficiu. Prin modificări neesenţiale privind parametrii de operare, multe din schemele amintite pot prelucra anumite categorii de reziduuri. Pentru fracţii petroliere cu conţinut ridicat de metale şi cocs Conradson s-au propus procese specializate. Procedeul dezvoltat de Kellogg Pullman (HOC-Heavy Oil Cracking) se bazează pe proiectul unei instalaţii în funcţiune încă din 1963. Schema prevede elemente de proiectare specifice scopului propus: injecţie multiplă pentru o amestecare deplină catalizator-hidrocarburi, injecţie de abur pentru atomizare şi dispersie, răcitoare pentru catalizator, serpentine în regenerator pentru prelucrarea excesului de căldură şi producerea de abur. Schema propusă de Total Co. prevede două regeneratoare suprapuse în serie cu introducere separată a aerului de regenerare şi fără amestecarea fluxurilor de gaze arse de la un regenerator la altul (fig. 9). În general, instalaţiile în funcţiune au o capacitate de prelucrare de 350—15 900 m³/zi. Consumurile medii de utilităţi la instalaţiile de c.c. fluid, exprimate pe tona de materie primă, sînt în limitele: electricitate (kWh) 15—30; abur (kg) 70—30; apă (creştere de cca 30°C) (m³) 100—150; catalizatori (kg) 0,3—0,9.

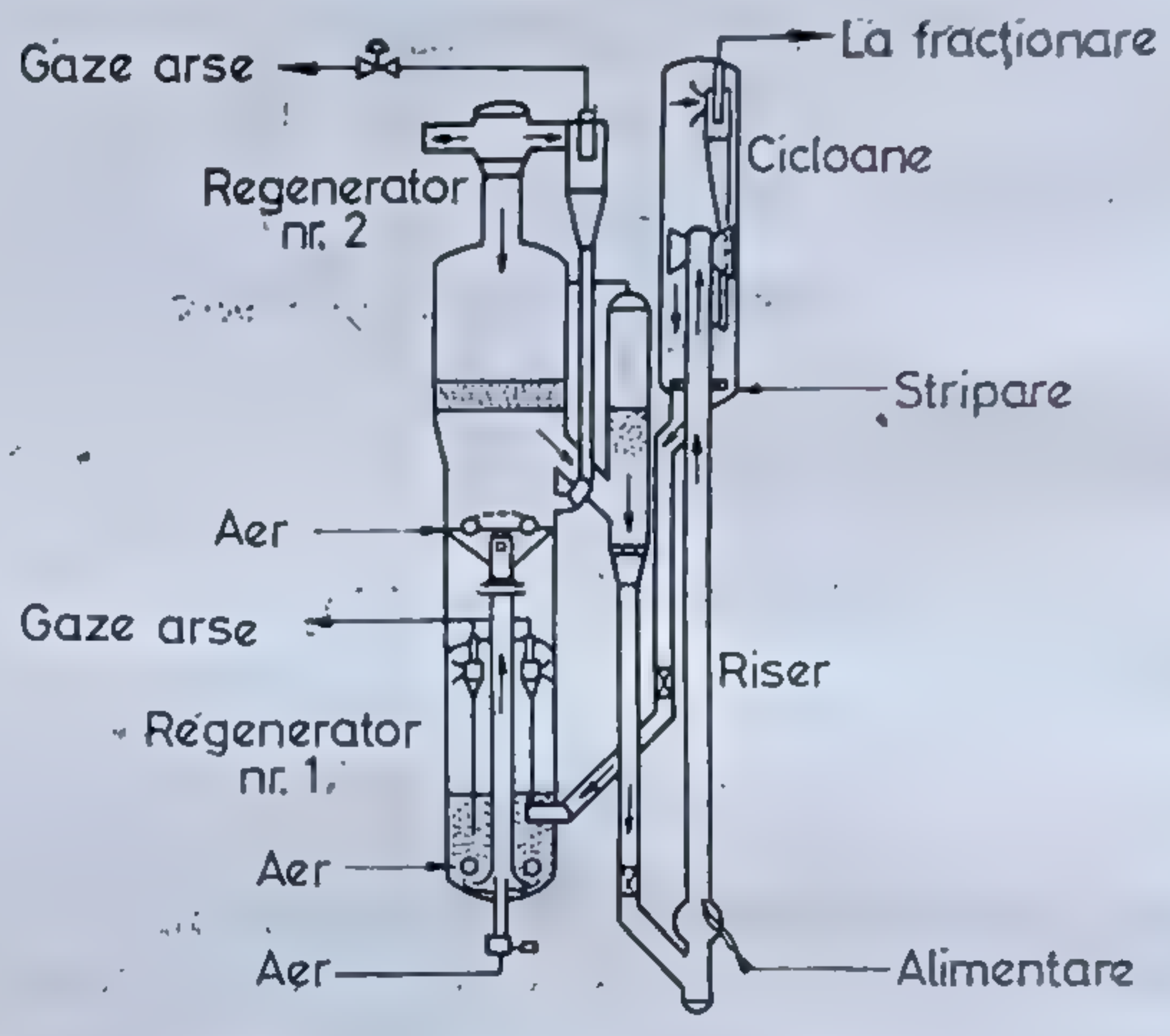


Fig. 9. Schema tehnologică a instalaţiei de cracare catalitică a fracţiilor reziduale (*Total*).

**CRACARE TERMICĂ**, reacţie de descompunere a hidrocarburilor sub acţiunea temperaturii. Are aplicaţii industriale importante în prelucrarea ţiţeiului. C.t. a fracţiilor petroliere lichide este primul procedeu de prelucrare distructivă apărut în rafinării. Fenomenul complex de c.t. este cunoscut din anul 1880 şi a fost aplicat în 1890, de Şuhov, la Baku; dezvoltarea industrială a procesului a avut loc în perioada 1910—1920. Brevetul care a constituit baza primului proces termic continuu a fost obţinut de inventatorul Jesse Dubbs, în 1913. Din 1915 compania Universal Oil Products (UOP), în colaborare cu inventatorul Dubbs, continuă cercetările de perfecţionare a acestui tip de proces. Procesul de c.t. Dubbs, aplicat pe o instalaţie semiindustrială într-un grup de rafinării, şi-a dovedit posibilităţile de extindere industrială. Primele instalaţii în funcţiune erau de capacităţi mici, cu serpentină de reacţie şi evaporator. Introducerea în 1928 a pompelor calde şi a camerelor de reacţie de dimensiuni mari, a contribuit la creşterea capacităţii şi la apariţia instalaţiei moderne de c.t. În 1932, aplicarea instalaţiei de c.t. cu două serpentine de reacţie a avut ca rezultat creşterea duratei ciclului de funcţionare între două opriri. După apariţia, în 1940, cracării catalitice în strat fluidizat, procesele de c.t. şi de cocsare întîrziată intră în declin, în ceea ce priveşte capacitatea de prelucrare. În 1956, în R. F. Germania, o instalaţie de cocsare Dubbs este modificată pentru a obţine maximum de combustibil Diesel. Cele mai multe instalaţii de c.t. blîndă (reducerea de viscozitate) au fost construite în perioada 1960—1975, combinate cu c.t. a distilatelor grele. Odată cu criza ţiţeiului din 1973 a apărut tendinţa de transformare a instalaţiilor existente de c.t. cu reducere de viscozitate (R.V.) şi cameră de reacţie. Instalaţiile R.V. cu cameră (soaker) permit realizarea unor conversii mai avansate.

**Mecanismul reacţiilor de c.t.** Cracarea este un fenomen prin care hidrocarburile cu puncte de fierbere ridicate sînt descompuse în molecule cu puncte de fierbere mai scăzute decît cele din materia primă, sub acţiunea căldurii la temperaturi mai ridicate de 400°C. Hidrocarburile reacţionează diferit, sensul şi intensitatea reacţiilor fiind influenţate de temperatură, de durata de încălzire şi de presiune, precum şi de prezenţa unor catalizatori. Din păcura supusă cracării rezultă gaze, benzină, distilate medii şi combustibili. Produsele lichide intermediare (reciclu) pot fi recirculate pentru descompunerea lor pînă la un anumit grad de conversie. Succesiunea obţinerii produselor intermediare este ilustrată prin următoarele reacţii chimice generale:

Materia primă . . . . $C_7H_{15}-C_{15}H_{30}-C_7H_{15}$
motorină grea
↓
Produs cracat . . . . $C_7H_{16}+C_{14}H_{28}:CH_2+C_6H_{12}:CH_2$
benzină + reciclu + benzină (octanică)
↓
Produs cracat avansat . . . . . . . .
$C_2H_6+(C_4H_8:CH_2+C_8H_{18}+C_6H_{12}:CH_2)+$
gaze + benzină
$+CH_2:CH\cdot CH\cdot CH:CH\cdot CH_3+C_2H_4$
+ produse care formează gume + gaze
↓
Polimerizare: . . . $C_2H_6+(C_4H_8:CH_2+C_8H_{18})+C_{12}H_{22}+C_2H_4$
gaze + benzină reziduu cracat sau reciclu gaze

Acestea sînt principalele reacţii care au loc în timpul cracării. Mecanismul reacţiilor principale de c.t. este un mecanism radicalic în lanţ. În prima etapă a reacţiilor de descompunere în lanţ se formează doi radicali prin ruperea legăturii C—C. Locul ruperii moleculei la legătura C—C şi nu la legăturile C—H şi deci natura radicalilor formaţi poate fi dedusă din valorile energiilor de disociere a diverselor legături interatomice din moleculă. Presupunînd că energiile de disociere sînt aproximativ egale cu energiile de activare $E_1$ şi $E_2$, relaţiile care exprimă constantele vitezelor de rupere $K_1$ şi $K_2$ a două legături oarecare, la temperatura $T$ sînt:

$$K_1 = C_1\,e^{-\frac{E_1}{RT}} \qquad K_2 = C_2\,e^{-\frac{E_2}{RT}}$$

În cazul în care cele două constante corespund pentru două legături interatomice ale aceleiaşi molecule, se poate considera $C_1 = C_2$ şi prin împărţirea relaţiilor se obţine viteza relativă de rupere a celor două legături din moleculă:

$$\frac{K_1}{K_2} = e^{\frac{E_2-E_1}{RT}} \qquad (1)$$

Folosind această relaţie şi valorile cunoscute din literatura de specialitate pentru energia de disociere a diverselor legături din hidrocarburi (v. tabelul 1) se pot trage concluziile următoare: 1) În cazul alcanilor are loc, practic exclusiv, ruperea unei legături C—C şi nu a unei legături C—H. Dintre legăturile C—C se rup mai uşor cele situate spre centrul moleculei şi mai ales cele dintre carbonii cuaternari sau terţiari. 2) La alchene şi alchine practic nu se produce ruperea dublei sau a triplei legături. Cel mai uşor se rup legăturile situate în poziţia β faţă de dubla sau tripla legătură. 3) La alchil-aromatice practic nu au loc ruperi ale legăturilor C—H, ale legăturilor din ciclu sau ale legăturilor dintre carbonul aromatic şi primul carbon al lanţului lateral. Ruperea se face, de regulă, la legătura C—C în poziţia β faţă de ciclu. În cazul hidrocarburilor aromatice în care unele cicluri aromatice sînt legate

*Tabelul 1*

**Energiile de disociere a diverselor legături la unele hidrocarburi şi compuşi cu sulf**

| Legătura | Energia de disociere kcal/mol |
|---|---|
| $H-H$ | 104,18 |
| $CH_3-H$ | 102 |
| $\cdot CH_2-H$ | 87 |
| $:CH-H$ | 92 |
| $C_2H_5-H$ | 97 |
| $C_3H_7-H$ | 95 |
| $(CH_3)_2CH-H$ | 92 |
| $C_4H_9-H$ | 94 |
| $C_2H_5CH(CH_3)-H$ | 90 |
| $(CH_3)_3CCH_2-H$ | 97 |
| $C_6H_5-H$ | 102 |
| $C_6H_5CH_2-H$ | 77,5 |
| Alchil-benzeni superiori legătura C—H din lanţul lateral | 74,77 |
| $CH_2:CH-H$ | 121 |
| $.CH:CH$ | 121 |
| $CH_3-CH_3$ | 84,7 |
| $CH_3-C_2H_5$ | 82 |
| $C_2H_5-C_2H_5$ | 81,7 |
| $CH_3-C_3H_7$ | 81 |
| $C_3H_7-C_3H_7$ | 77,7 |
| $(CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2$ | 74,2 |
| $(CH_3)_3C-CH_3$ | 75,2 |
| $(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$ | 60,4 |
| $CH_2:CHCH_2-CH_3$ | 61,5 |
| $C_6H_5CH_2-CH_3$ | 63 |
| Legătura cea mai slabă în lanţul lateral la alţi alchil-benzeni | 60 |
| $C_6H_5CH_2-CH_2C_6H_5$ | 47 |
| $C_{Ar}-C_{Al}$ (valoare medie) | 79,5 |
| $C_{Ar}-C_{Ar}$ (valoare medie) | 97,2 |
| $.CH_2-CH_2$ | 125 |
| $RCH=CHR'$ (valoare medie) | 123 |
| $:CH=CH:$ | 166 |
| $CH_3-SH$ | 70 |
| $C_2H_5-SH$ | 69 |
| $C_3H_7-SH$ | 68 |
| $(CH_3)_2CH-SH$ | 65 |
| $CH_3-SCH_3$ | 73 |
| $C_2H_5-SCH_3$ | 72 |
| $CH_3-SC_2H_5$ | 71 |
| $C_2H_5-SC_2H_5$ | 69 |
| $CH_3S-SCH_3$ | 73 |
| $C_6H_5S-SC_2H_5$ | 70 |

între ele prin catene alchilice (punţi), ruperea legăturii dintre două grupe $CH_2$ este deosebit de uşoară. 4) Pentru cicloalcanii cu cinci şi şase atomi de carbon în ciclu, în lipsa datelor directe asupra energiei de disociere a legăturilor C—C din ciclu, aprecierile se pot face din distanţele interatomice. Cum distanţa dintre atomii de carbon din ciclu este de 1,52±0,03 Å la ciclopentani şi de 1,53±0,03 Å la ciclohexani, faţă de 1,54±±0,02Å la alcanii inferiori, este de presupus că energiile de disociere a legăturilor din ciclu sînt, mai ales în cazul ciclopentanilor, ceva mai mari decît cele corespunzătoare legăturilor C—C ale alcanilor inferiori şi mult mai mici decît cele din ciclul aromatic la care distanţa interatomică este de 1,39—1,42 Å. Ordinul de mărime al acestor energii poate fi apreciat la 80 000 cal/mol. Rezultă, deci, că şi în cazul alchilcicloalcanilor au loc ruperi ale legăturilor C—C din lanţurile laterale. În cazul hidrocarburilor cu lanţuri laterale scurte sînt însă posibile şi ruperi ale ciclului. 5) În ceea ce priveşte viteza relativă de rupere a legăturilor C—C la diferitele hidrocarburi enumerate, se poate face aprecierea că ruperea se produce mai uşor la izoalcani şi alcani superiori, precum şi la hidrocarburile ciclice saturate şi aromatice cu lanţuri laterale mai lungi decît la celelalte hidrocarburi. 6) În cazul compuşilor cu sulf, ruperea are loc la legăturile C—S sau S—S care, atît la mercaptani cît şi la sulfuri şi disulfuri, au energii de legătură mai mici decît legăturile C—C (îndeosebi pentru compuşii cu sulf cu masă moleculară mică). Termenii superiori ai seriilor de compuşi cu sulf şi mai ales mercaptanii superiori se pot rupe la legătura C—C cu formare de compuşi superiori cu sulf. Avînd în vedere forma exponenţială a relaţiei constantei de viteză (1) se constată că o diferenţă mică între energiile de disociere, respectiv de activare, conduce la diferenţe relativ mari între vitezele relative de rupere a legăturilor. Astfel, o diferenţă de numai 3 500 cal/mol între energiile de disociere corespunde, pentru temperaturi de ordinul 500°C, unui raport între vitezele relative de rupere egal cu 10, iar o diferenţă de 7 000 cal/mol, unui raport egal cu $10^2$.

**Cinetica c.t.** În cazul descompunerii termice a unei hidrocarburi, procesul are loc printr-un mecanism în lanţ, care poate fi reprezentat simplificat în modul următor:

Iniţierea lanţului:

$$M \xrightarrow{K_1} R_1\cdot + R_2^{\cdot}$$

Propagarea lanţului:

$$R_1\cdot + M \xrightarrow{K_2} R_1H + R_3^{\cdot}$$

$$R_2\cdot + M \xrightarrow{K_2} R_2H + R_3^{\cdot}$$

$$R_3\cdot \xrightarrow{K_3} \Sigma M_f + R_1^{\cdot}$$

Întreruperea lanţului:

$$R_1^{\cdot} + R_3^{\cdot} \xrightarrow{K_4} M_2$$

$$R_2^{\cdot} + R_3^{\cdot} \xrightarrow{K_5} M_3$$

$$R_1^{\cdot} + R_1^{\cdot} \xrightarrow{K_6} M_4$$

$$R_2^{\cdot} + R_2^{\cdot} \xrightarrow{K_7} M_5$$

$$R_3^{\cdot} + R_3^{\cdot} \xrightarrow{K_8} M_6$$

în care: $M$ sînt moleculele iniţiale; $R_1^{\cdot}$, $R_2^{\cdot}$ — radicalii formaţi prin ruperea iniţială, din $R_1\cdot$ radicalul se reproduce în proces; $R_3\cdot$ radicalul de masă moleculară mare format din extragerea unui hidrogen de la molecula iniţială; $M_f$ — moleculele finale rezultate din descompunere. Deoarece în c.t. reacţiile de descompunere joacă un rol preponderent, ordinul global al procesului este determinat de ordinul reacţiilor de descompunere. În ceea ce priveşte influenţa reacţiilor secundare asupra ordinului de reacţie, trebuie menţionat că la cracarea la presiuni înalte, cînd reacţiile de polimerizare sînt intense, ordinul acestora influenţează ordinul cinetic global al reacţiei. Diferenţele nu sînt însă prea mari, astfel încît folosirea reacţiilor cinetice pentru reacţii de ordinul 1 este practic corectă şi în cazul acestor procese. Forma generală sub care pot fi scrise relaţiile este:

$$-\frac{dy}{d\tau} = Ky \quad \text{sau} \quad \frac{dx}{d\tau} = K(1-x) \tag{2}$$

care prin integrare devine:

$$K = \frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{y} \quad \text{respectiv} \quad \frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-x} \tag{3}$$

în care: $y$ este fracţia molară sau fracţia în greutate de materie primă rămasă nedescompusă; $\tau$ — timpul de reacţie; $K$ — constanta vitezei de reacţie, $s^{-1}$; $x$ — conversia totală după timpul $\tau$. Verificarea experimentală a relaţiei (3) atît în cazul hidrocarburilor pure, cît şi a fracţiilor de ţiţei a dovedit că la conversii mari viteza de reacţie scade sub cea rezultată din aplicarea acestei relaţii, datorită efectului de frînare pe care îl au asupra reacţiei unele produse rezultate din descompunere. Ţinînd seama de fenomenul de frînare, A. I. Dinţes şi A. V. Frost au propus următoarea relaţie cinetică:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{K(1-x)}{1-\beta(1-x)} \tag{4}$$

sau sub formă integrală:

$$K = \frac{1}{\tau}\ln\frac{1}{1-x} - \beta x \tag{5}$$

în care: $\beta$ este factorul de frînare, care variază între 1 şi 0: celelalte notaţii au aceleaşi semnificaţii ca şi în relaţiile (2) şi (3). Pentru $\beta = 0$ frînarea fiind nulă relaţiile (4) şi (5) se transformă în relaţiile (2) şi (3).

**Factorii care influenţează procesul de c.t.**
*Temperatura.* Reacţiile principale de descompunere avînd rol preponderent în c.t., influenţa temperaturii asupra procesului în ansamblu este determinată de influenţa ei asupra vitezei acestor reacţii. Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie este dată de relaţia lui Arrhenius:

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{E}{RT^2} \tag{6}$$

sau sub forma integrată

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + C \tag{7}$$

sau

$$K = C'e^{-\frac{E}{RT}} \tag{8}$$

în care: $K$ este constanta vitezei de reacţie; e — baza logaritmilor naturali; $E$ — energia de activare, în cal/mol; $R$ — constanta gazelor, este 1,98 cal/mol K; $C$, $C'$ constante de integrare ($\ln C' = C$). Pentru determinarea experimentală a energiei de activare, relaţia (6) se integrează între două limite

$T_1$ şi $T_2$, eliminîndu-se astfel constanta de integrare $C$ şi obţinîndu-se

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (9)$$

În practica industrială pentru caracterizarea măsurii în care temperatura influenţează viteza de reacţie nu se foloseşte totdeauna energia de activare, ci alţi doi parametri ce permit aprecierea directă a măsurii în care temperatura influenţează procesul. Aceşti parametrii sînt: *coeficientul de temperatură al vitezei de reacţie* $K_t$, care reprezintă raportul constantelor vitezelor de reacţie pentru două temperaturi ce diferă cu 10°C, şi *gradientul de temperatură al vitezei de reacţie* $\alpha$, exprimînd numărul de grade cu care trebuie să crească temperatura pentru ca viteza de reacţie să se dubleze:

$$\left.\begin{aligned} K_t &= 2^{\frac{10}{\alpha}} \\ \alpha &= \frac{3{,}01}{\lg K_t} \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Coeficientul de temperatură al vitezei de reacţie, $K_t$, şi gradientul de temperatură al vitezei de reacţie, $\alpha$, sînt funcţie atît de energia de activare, cît şi de temperatură. Efectul temperaturii asupra c.t. rezultă din diagramele reprezentate în fig. 1, în care se prezintă variaţia randamentelor de benzină, gaze şi cocs la cracarea în autoclave de laborator la patru temperaturi diferite, cînd timpul de reacţie variază de la zero la 400 min, utilizînd ca materie primă un amestec format din o parte motorină primară şi trei părţi ulei de reciclu. Cracarea păcurii şi a motorinei începe la temperatura de 360...370°C, însă la această temperatură viteza de cracare este mică. De aceea, în procesele industriale de c.t. temperaturile de lucru sînt mai ridicate, şi anume: de 470...490°C la cracarea păcurii, 490...500°C la cracarea pe cocs, 510...540°C la cracarea motorinei, 520...570°C la cracarea benzinei grele (reformare) şi de 650...1 200°C în procesele de piroliză.

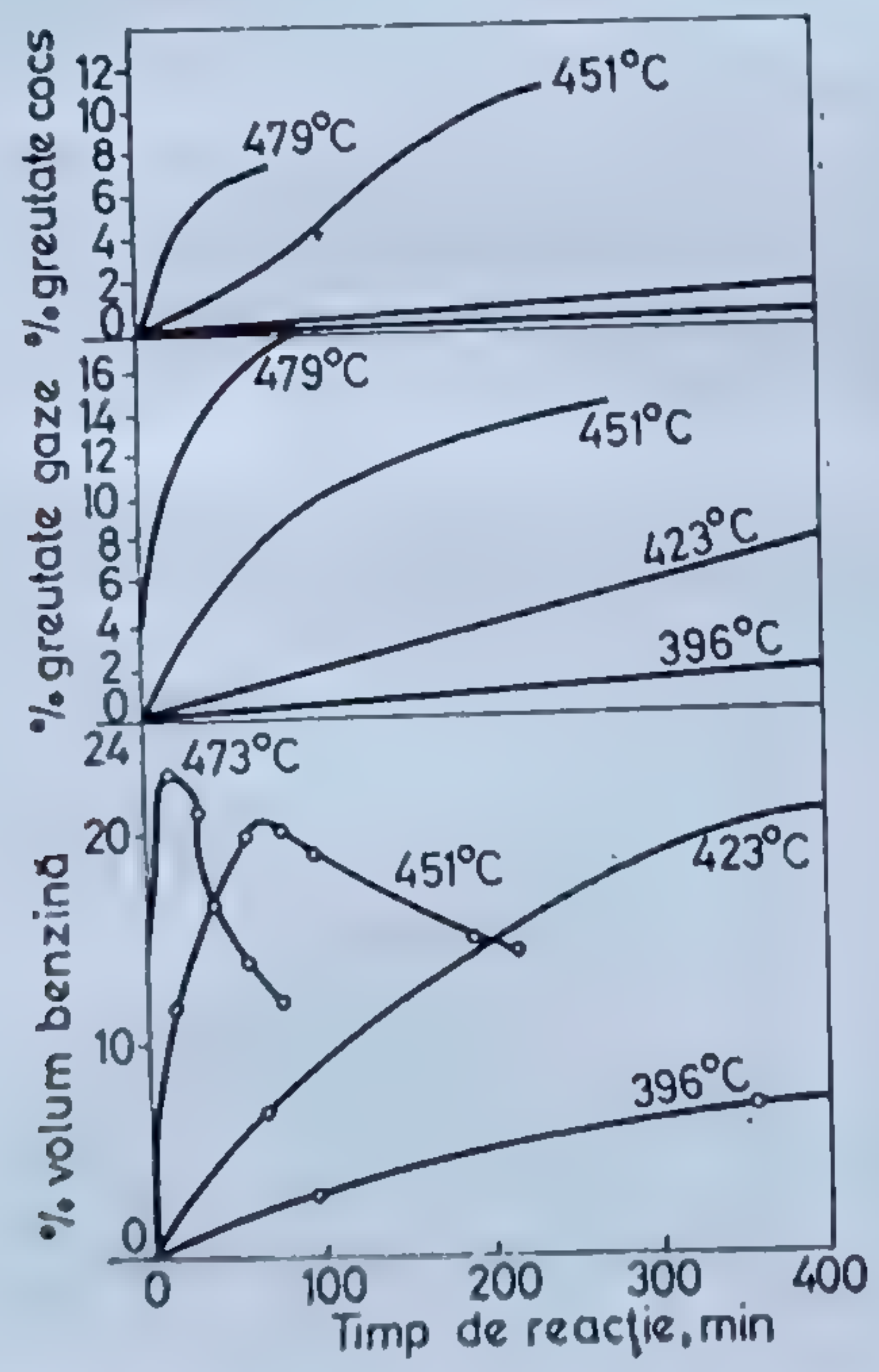


*Fig. 1.* Efectul temperaturii asupra randamentului de benzină, gaze şi cocs.

*Timpul de reacţie.* În instalaţiile industriale de c.t. timpii de reacţie aproximativi sînt: 300 s la reformarea benzinei grele la o singură trecere la 540°C; 130 s la reformarea benzinei grele prin recirculare la 525°C; 150 s la reducerea viscozităţii reziduurilor la 460°C; 24—36 ore la cracarea reziduurilor pînă la cocs; 300 s la cracarea motorinei la presiuni înalte la cca 540°C şi 3 s la cracarea motorinei în fază vapori, prin recirculare la 565°C. Timpul de reacţie necesar este asigurat de camerele de reacţie, de o porţiune finală a serpentinei cuptorului tubular sau de camerele de cocs. Asupra timpului de reacţie se poate acţiona prin variaţia debitului de alimentare, variaţia presiunii, variaţia nivelului de lichid în camera de reacţie. În mai toate cazurile, pentru o aceeaşi materie primă: 1) cînd timpul este constant, randamentul de benzină creşte cu ridicarea temperaturii; 2) cînd timpul este constant şi materia primă este mai grea, randamentul este mai mare (fig. 2); 3) cînd timpul creşte şi temperatura este constantă, randamentul se măreşte pînă la o anumită valoare şi apoi scade. În fig. 3 este reprezentată, pentru exemplificare, curba variaţiei randamentului de benzină (cu punct final de fierbere de 220°C), în funcţie de creşterea timpului, cînd temperatura de cracare se menţine constantă la 450°C.

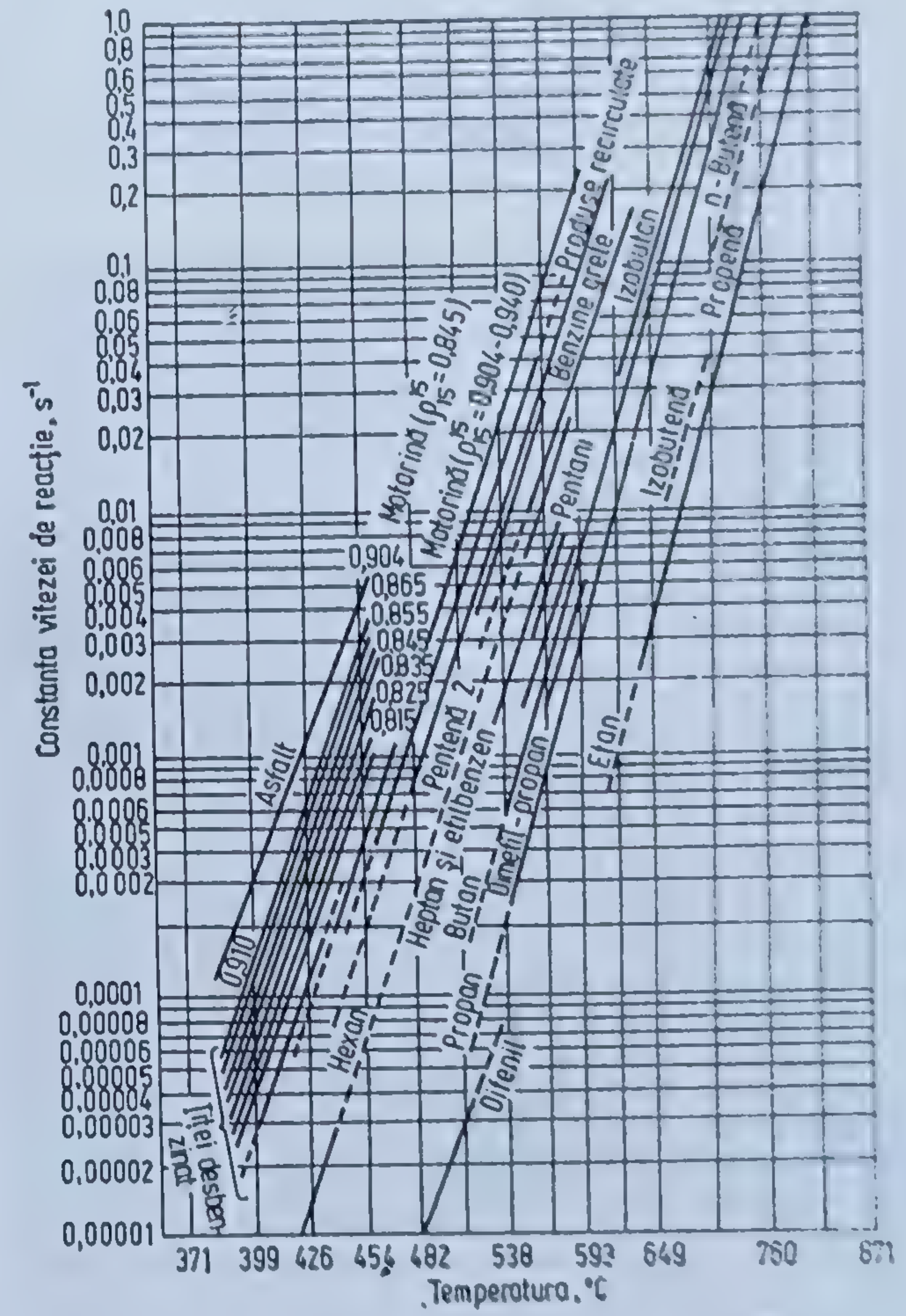


Fig. 2. Variaţia constantelor vitezelor de reacţie cu temperatura pentru hidrocarburi şi fracţii de ţiţei.

*Presiunea.* Reacţiile de cracare sînt, în totalitate, endoterme, deoarece reacţiile de polimerizare şi copolimerizare, care degajă căldură, se produc într-o măsură mai mică decît reacţiile de scindare care absorb căldură. Este deci necesar ca materia primă supusă cracării să primească, în timpul trecerii prin cuptor, toată căldura de care are nevoie, în mod uniform şi fără supraîncălziri locale. Menținerea unui regim uniform de transmitere a căldurii se realizează prin menținerea materiei prime în aceeași stare; vapori, lichid sau amestec constant de vapori și de lichid. Creșterea presiunii mărește probabilitatea ciocnirii radicalilor cu o moleculă nedescompusă, micșorînd intervalul mediu de timp între formarea radicalului și ciocnirea lui cu o moleculă. În această situație, radicalii de masă moleculară mare vor avea în mai mică măsură timpul necesar pentru a suferi toate scindările succesive posibile. În consecință, la presiuni mai mari se va forma o cantitate mai mică de produse de descompunere de masă moleculară mică. Creșterea presiunii deplasează echilibrul reacțiilor secundare de polimerizare spre formare de polimeri și mărește totodată viteza acestor reacții, care au ordinul cinetic II. Rezultatul practic al creșterii presiunii în procesul de c.t. este: scăderea raportului gaze/benzină și scăderea proporției de hidrocarburi nesaturate și aromatice în toate produsele rezultate. Scăderea proporției de hidrocarburi nesaturate se datorește atît trecerii în fracții mai grele a hidrocarburilor polimerizate, cît și reacțiilor de polimerizare care duc la formarea de hidrocarburi ce au aceleași limite de fierbere cu ale fracției respective. Consecința practică este o cifră de iod sau de brom mai mică la produsele obținute la presiuni mai mari în zona de reacție. **C.t.** decurge la presiuni de 15—50 atm, reducerea viscozității la 15—17 atm, reformarea termică la 50—100 atm, cocsarea întîrziată la 2—3 atm (în camerele de cocs), cracarea în fază vapori la sub 4 atm, iar piroliza în jurul presiunii atmosferice.

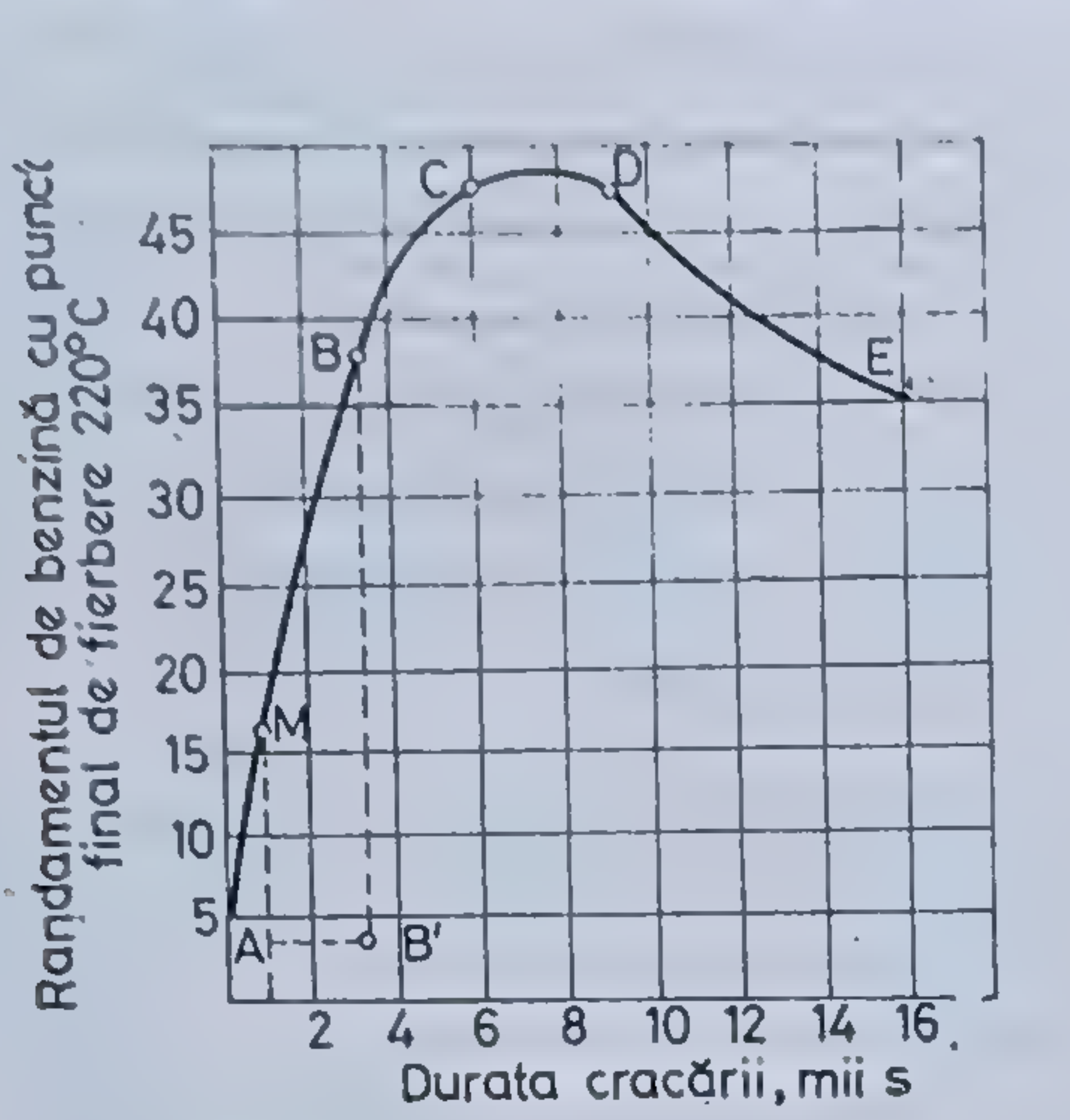


Fig. 3. Variația randamentului cu timpul, la cracarea motorinei, cînd temperatura de cracare este constantă (450°C).

**Materia primă.** Studiul influenței materiei prime asupra procesului de **c.t.** necesită cunoașterea valorilor numerice ale constantelor vitezelor de reacție, precum și a valorilor numerice ale energiilor de activare pentru diferite materii prime. Constantele vitezei de descompunere la 530°C, pentru unele hidrocarburi, sînt prezentate în tabelul 2. Cu graficul din fig. 2, întocmit pe baza datelor experimentale publicate, se pot determina vitezele de reacție atît pentru hidrocarburi pure, cît și pentru diverse fracții de țiței. În ceea ce privește energia de activare, valoarea acesteia scade cu temperatura de fierbere a fracției și cu factorul de caracterizare. Astfel, pentru trei fracții de distilare primară separate din țiței de Surahan s-a obținut:

pentru fracția 175...215°C $E = 62\,500$ cal/mol;

pentru fracția 266...288°C $E = 58\,800$ cal/mol;

pentru fracția 380...415°C $E = 55\,500$ cal/mol

Pentru produsele care au suferit anterior o cracare, energia de activare este mai mare decît pentru fracțiile cu aceleași limite de fierbere necracate anterior. Valorile energiilor de activare recomandate pentru calcule sînt:

— pentru motorine de distilare primară, $E = 55\,000$ cal/mol:

— pentru benzine grele, $E = 65\,000 \ldots 70\,000$ cal/mol.

*Tabelul 2*

**Constantele vitezei de descompunere pentru unele hidrocarburi la 530°C**

| Hidrocarbura | Constanta vitezei de descompunere $s^{-1}$ |
|---|---|
| Etan | $0{,}66 \cdot 10^{-4}$ |
| Propan | $3{,}0 \cdot 10^{-4}$ |
| *n*-Butan | $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ |
| *n*-Pentan | $16{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| *n*-Hexan | $16{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| *n*-Octan | $16{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| 2-Metil-pentan | $10{,}0 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,3-Dimetil-pentan | $26{,}6 \cdot 10^{-4}$ |
| 2,2,4-Trimetilpentan | $28{,}3 \cdot 10^{-4}$ |

Cu totul alta este situația în cazul materiilor prime reziduale, care conțin asfaltene și o cantitate mult mai mare de rășini decît materiile prime distilate. La acestea formarea intensă a carboizilor intervine cu mult înainte de atingerea maximului din primul produs intermediar și este, în general, funcție de conținutul de asfaltene, rășini și hidrocarburi policiclice în materia primă. Pentru acest motiv, la cracarea materiilor prime reziduale în cuptoare tubulare, la care formarea intensă a carboizilor duce la cocsarea țevilor, fracția în greutate din primul produs intermediar este funcție de poziția curbei reprezentînd formarea carboizilor față de curba de produs intermediar și nu de maximul acestei curbe. În fig. 4 sînt reprezentate curbele de formare a carboizilor și a primului produs intermediar și sînt indicate cantitățile maxime de produs intermediar care poate fi obținut la cracarea în cuptor tubular. În practică, conversia maximă ce poate fi obținută în cuptor la cracarea materiilor prime reziduale este exprimată de obicei în % gr. benzină și este de 6—10% în cazul păcurii primare și 2—3% în cazul reziduurilor grele. În general, toate produsele petroliere pot fi supuse c.t. În practică însă sînt supuse **c.t.** numai acele produse care nu pot fi valorificate ca atare sau care prin cracare pot fi valorificate mult mai bine. Acestea sînt: păcura primară și păcura secundară pentru reducerea de viscozitate; păcura primară, motorina primară, motorinele refractare de la cracarea catalitică, uleiurile distilate, pentru cracarea în fază mixtă; reziduurile

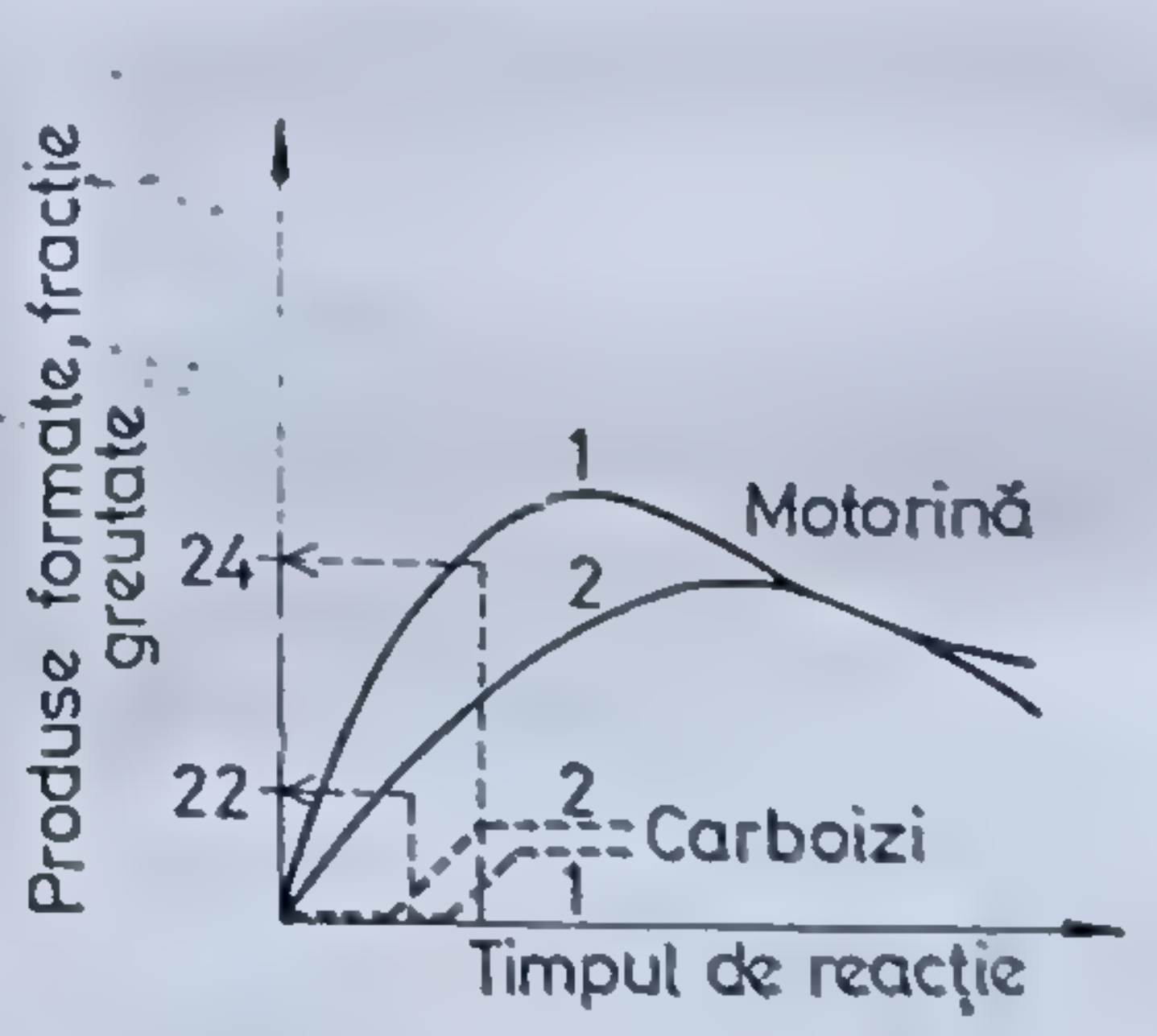


Fig. 4. Influența caracterului chimic general al unei materii prime reziduale asupra cantității de motorină ce se poate obține prin cracare termică:
*1* — materie primă cu caracter alcanic slab rășinos; *2* — materie primă cu caracter nafteno-aromatic și conținut mare de rășini și asfaltene.

de la distilarea în vid, reziduurile de la c.t. şi de la reducerea viscozităţii, extractele de la rafinarea cu solvenţi, pentru cocsare.

*Prezenţa vaporilor de apă.* Vaporii de apă în zona de reacţie au un efect de încetinire a reacţiilor de condensare, care duc la formarea carboizilor şi a cocsului. În procesele de piroliză, la 700°C aburul intervine şi direct în reacţie, rezultînd CO şi $CO_2$ în gaze. Introducerea apei în cuptoarele tubulare de c.t. a fost aplicată pentru prima oară pe plan mondial în 1939 de către prof. dr. doc. Gh. Suciu.

**Proprietăţile fizice şi chimice ale produselor cracate.** Proprietăţile produselor cracate depind în mare măsură de gradul de avansare al cracării. Pentru estimarea proprietăţilor fizice ale produselor cracate se foloseşte factorul de caracterizare $K$, care este o funcţie combinată a temperaturii medii molare de fierbere şi a densităţii şi indică gradul de parafinicitate al produsului

$$K = \frac{1{,}216\sqrt[3]{T}}{d_{15}^{15}}$$

în care: $K$ este factorul de caracterizare; $d$ — densitatea la 15,56°/15,56°C; $T$ — temperatura medie molară de fierbere, în K. Valoarea medie a factorului de caracterizare, $K$, este pentru produse parafinoase 12,5—13,0; produse naftenice şi aromatice 11,0—10,0 şi chiar mai puţin; materia primă combinată pentru cracare 10,5—11,5; produsele de recirculare cracate 10,0—11,0; pentru reziduul de cracare 9,8—11,0. În general, factorul de caracterizare al produselor cracate este mai mic decît al materiilor de origine. Conform celor cunoscute, prin cracare hidrogenul din păcura de alimentare se concentrează în gaze şi în benzină, iar reziduul (păcura cracată) se îmbogăţeşte în carbon. Prin urmare, valoarea multor caracteristici ale păcurii cracate (densitate, viscozitate, cifra de cocs, asfalttare etc.) este mai mare decît în cazul păcurii primare; conţinutul de parafină este însă mai mic.

**Procesele industriale de c.t.** În general, orice fracţie din ţiţei, de la benzină la reziduu de vid, poate fi prelucrată prin procesul de c.t. De asemenea, pot fi prelucrate reziduuri de c.t. şi motorină decantată de la cracarea catalitică. În tabelul 3 se prezintă caracteristicile analitice ale păcurii de distilare atmosferică, motorinei de vid şi reziduului de vid, provenite din ţiţei arab uşor, care au fost supuse la R.V.

*Tabelul 3*

**Materii prime provenite din ţiţei arab uşor**

| Materia primă<br>Caracteristica | Păcură de distilare atmosferică | Motorină de vid | Reziduu de vid |
|---|---|---|---|
| % vol. | 100 | 67,8 | 32,2 |
| % gr. | 100 | 65,5 | 34,5 |
| Densitate, $d_{15}^{15}$ | 0,953504 | 0,92062 | 1,0223 |
| Factor de caracterizare, $K$ | 11,7 | 11,86 | 11,40 |
| Sulf, % gr. | 3,0 | 2,48 | 4,0 |
| Azot, % gr. | 0,16 | 0,08 | 0,31 |
| Insolubile în $nC_7$, % gr. | 3,5 | — | 10,0 |
| Cocs Conradson, % gr. | 7,6 | — | 20,8 |
| Congelare, °C | 15 | — | 41 |
| Metale V/Ni, ppm | 26/8 | — | 75/23 |
| Cenuşă, % gr. | 0,12 | — | 0,35 |
| Viscozitate la 50°C, cSt | 480 | — | 225 000 |

*Procesul de reducere a viscozităţii* constă în cracarea uşoară a reziduurilor la o singură trecere prin zona de reacţie, operaţiile de separare fiind astfel conduse, încît în reziduul separat din instalaţie să rămînă fracţiile grele rezultate din cracare, în măsura în care acest lucru este necesar pentru ca reziduul obţinut să corespundă prescripţiilor cerute de utilizarea lui drept combustibil de focare. Distribuţia produselor şi calităţile acestora obţinute la reducerea de viscozitate a păcurii de distilare atmosferică sînt prezentate în tabelul 4. În procesul de reducere a viscozităţii se obţine concomitent un distilat care poate fi folosit drept component pentru combustibili Diesel (de obicei după hidrofinare). În reducerea de viscozitate, cu rare excepţii, se produce maximum 10% gr. gaze plus benzină. Distribuţia produselor obţinute la reducerea de viscozitate a reziduului de vid arab uşor, şi calităţile acestora sînt prezentate în tabelul 5. În acest caz, nu s-a prevăzut recuperarea distilatului uşor, din cauza viscozităţii şi a punctului de congelare ridicate. Reziduu total de reducere de viscozitate poate totuşi îndeplini specificaţiile de calitate ale combustibilului.

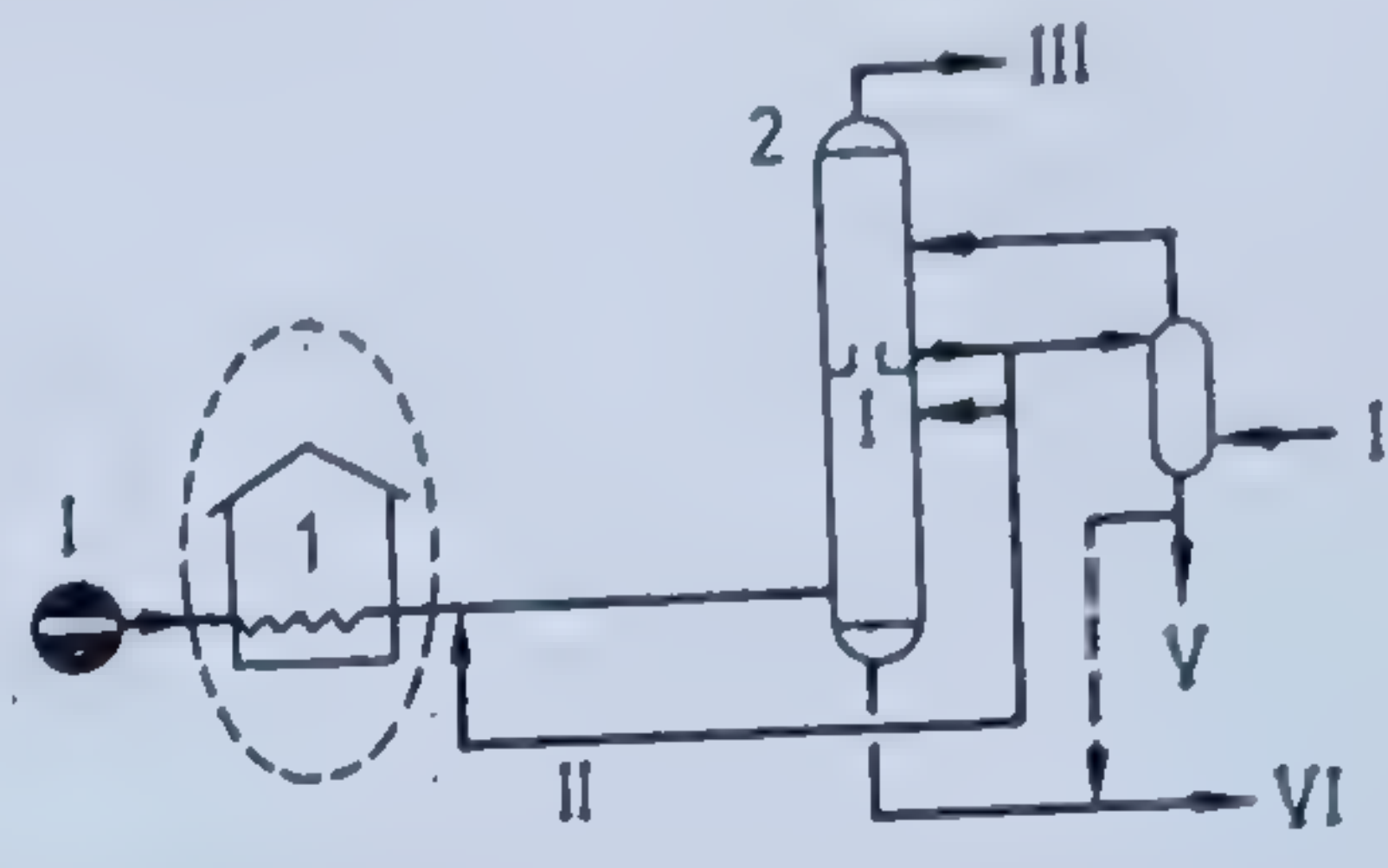


Fig. 5. Schema tehnologică de principiu a instalaţiei de reducere de viscozitate cu o singură trecere prin zona de reacţie:
*1* — cuptor; *2* — coloană de fracţionare; *I* — materie primă; *II* — quench (flux de răcire); *III* — gaze + benzină; *IV* — abur; *V* — motorină uşoară; *VI* — păcură cracată (combustibil).

*Reducere de viscozitate cu recuperarea motorinei* (fig. 6). În acest tip de operare a reducerii de viscozitate, se obţin gaze, benzină, motorină uşoară, motorină de vid şi reziduu de vid. Motorina de vid poate constitui materie primă pentru cracare catalitică în strat fluidizat, hidrocracare, c.t. sau hidrotratare. O parte din reziduul de vid poate fi folosit drept combustibil intern în rafinărie, pe cînd restul este utilizat în fabricaţia de combustibili. Ca regulă generală, este posibil să se convertească 24—40% vol. din materia primă (care nu distilă) în produse distilabile. Schema instalaţiei de reducere de viscozitate prezentată în fig. 6 a fost completată

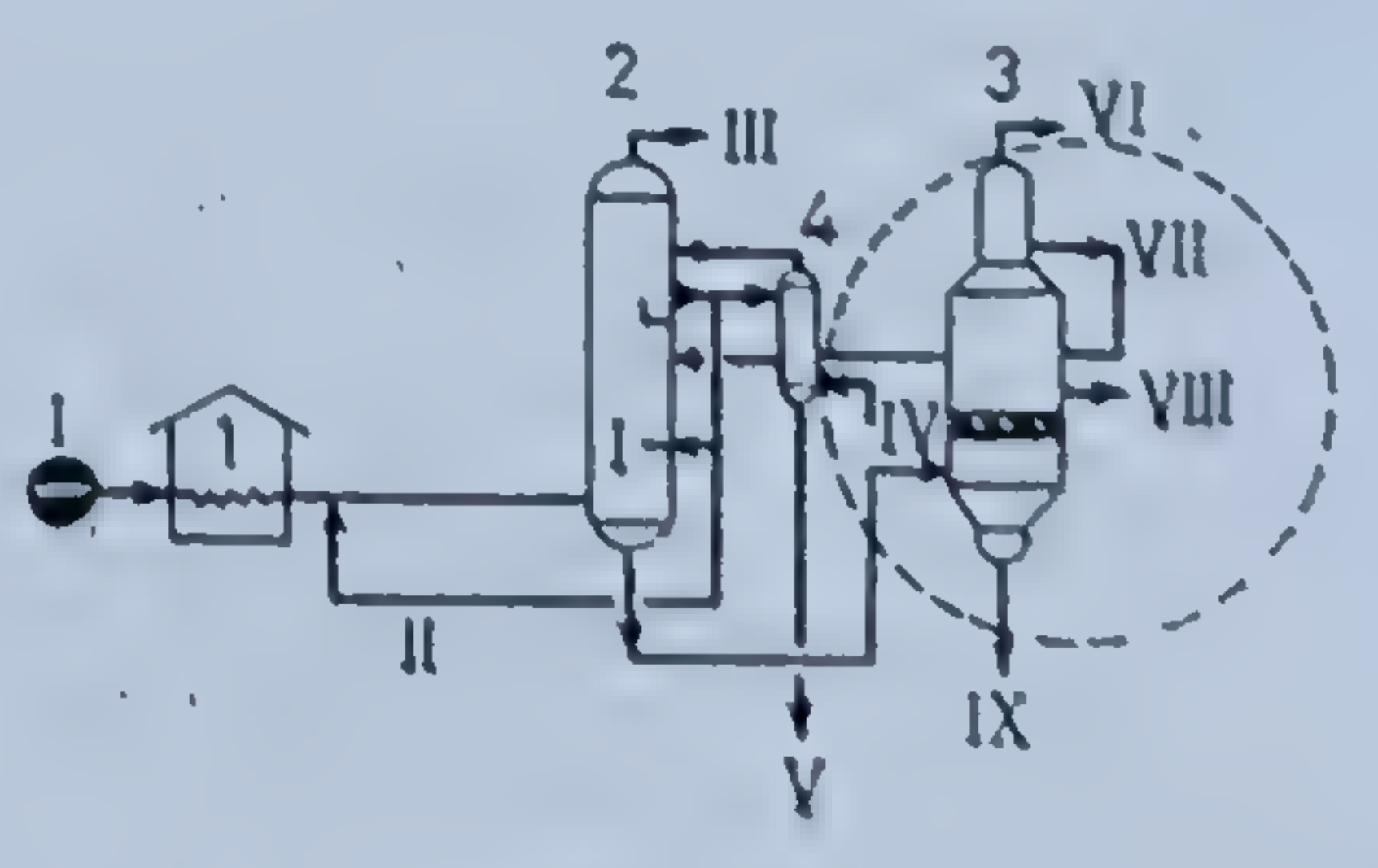


Fig. 6. Schema tehnologică a instalaţiei de reducere de viscozitate cu o coloană de vid:
*1* — cuptor; *2* — coloană de fracţionare; *3* — coloană de vid; *4* — striper; *I* — materie primă; *II* — quench (flux de răcire); *III* — gaze + benzină; *IV* — abur; *V* — motorină uşoară; *VI* — vapori de vid; *VII* — motorină uşoară de vid; *VIII* — motorină grea de vid; *IX* — reziduu.

*Tabelul 4*

**Distribuția și proprietățile produselor la reducerea de viscozitate a păcurii de distilare atmosferică**

| | % gr. | $d_{15}^{15}$ | % vol. | Sulf % gr. | Azot ppm | Cifra de brom | Congelare / inflamare | Viscozitate la 50°C cSt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Materia primă | 100 | 0,9521 | 100 | 3,0 | 1600 | — | 15/— | 480 |
| Produse : | | | | | | | | |
| $H_2S$ | 0,2 | | | | | | | |
| gaze $C_4^-$ | 2,1 | | | | | | | |
| fracție ($C_5$—$C_6$) | 1,4 | 0,6627 | 2,0 | 0,8 | | | | |
| benzină ($C_7$—185°C) | 4,7 | 0,7740 | 5,8 | 0,9 | 30 | 60 | | |
| motorină (185—371°C) | 10,7 | 0,8591 | 11,9 | 1,3 | 600 | 26 | —1/68 | 2,6 |
| reziduu 371°C + | 80,9 | 0,9678 | 79,7 | 3,2 | | | | 300 |
| | 100,0 | | | | | | | |

*Tabelul 5*

**Distribuția și proprietățile produselor la reducerea de viscozitate a reziduului de vid din țiței arab ușor**

| | % gr. | $d_{15}^{15}$ | % vol. | Sulf % gr. | Azot ppm | Cifra de brom | Congelare / inflamare | Viscozitate la 50°C cSt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Materia primă | 100,0 | | 100,0 | 4,0 | 3100 | — | 40/— | 225 000 |
| Produse : | | | | | | | | |
| $H_2S$ | 0,3 | | | | | | | |
| gaze $C_4^-$ | 2,2 | | | | | | | |
| fracție ($C_5$—$C_6$) | 1,3 | 0,6627 | 2,0 | 0,8 | | | | |
| benzină ($C_7$—185°C) | 4,6 | 0,7753 | 6,1 | 1,0 | 50 | 62 | | |
| reziduu 185°C + | 91,6 | 1,0202 | 91,8 | 4,0 | — | — | —29/74 | 6 000 |
| | 100,0 | | | | | | | |

cu o coloană de vid. În funcție de gradul de vaporizare dorit, schema de proces necesită sau nu cuptor pentru coloana de vid. În flux, este prevăzută și reîntoarcerea motorinei de vid ușoare în coloana principală pentru refracționare, care îmbunătățește recuperarea distilatului ușor și ajută la realizarea cerințelor de congelare a distilatelor. Distribuția produselor și calitățile obținute la reducerea de viscozitate a păcurii de distilare atmosferică din țiței arab ușor pentru recuperarea motorinei este prezentată în tabelul 6. Distilatul ușor obținut după hidrotratare devine component pentru combustibilul Diesel. Motorina grea de vid poate merge direct la instalația de cracare catalitică. În mod aproximativ, 35% vol. din reziduu de vid, care constituie alimentarea instalației, a fost convertit în distilate. Randamentele în produse și caracteristicile analitice obținute la reducerea de viscozitate a reziduului de vid din țiței arab ușor cu recuperarea motorinei sînt prezentate în tabelul 7. În acest caz, reziduul de vid a fost redus pînă la 40% vol., indicînd o operație de severitate ridicată. Un cuptor de vid este necesar pentru recuperarea motorinei cu punct final de fierbere ridicat.

**Aspecte din R. S. România.** În țara noastră, primele instalații de c.t. cu blaze au fost construite după 1870. Instalațiile de cracare erau discontinui și foloseau ca mijloc de încălzire cazane, care erau greu de condus și puteau rămîne în funcțiune numai două, trei zile, după care aparatura și mai ales cazanele, fiind pline cu cocs, trebuia să fie oprite pentru curățire. Prin inventarea cuptorului tubular s-a putut da un mare impuls dezvoltării acestui mijloc de fabricare a benzinei și, în mai puțin de 15 ani, s-au creat procedee numeroase, cu adevărat industriale. Instalațiile puteau funcționa fără întrerupere 30—60 zile și chiar mai mult, putînd fi reglate și menținute în regim constant. După numeroase perfecționări, s-a ajuns la 5—6 tipuri de instalații. În rafinăriile din România înainte de 1944, au funcționat 4 instalații c.t. de tip Dubbs, o instalație de tip Shell la Rafinăria Teleajen și una de tip Winkler-Koch la Rafinăria Vega. După 1948, industria petrolieră din țara noastră a realizat progrese deosebit de mari, fiind reorganizată și complet modernizată. În domeniul c.t. a fost proiectată în 1953 de către Institutul de Proiectări Rafinării și construită în 1954 prima instalație folosind în parte utilaj existent. Instalația a fost de tipul Dubbs cu două cuptoare și era prevăzută cu o capacitate de prelucrare proiectată de 800 t/zi. Instalația de c.t. de la Rafinăria Dărmănești a fost printre primele instalații construite la noi. Ea se deosebește de instalațiile de c.t. de tipul cel mai reprezentat la noi (Dubbs) în special prin aceea că separarea produselor de cracare de reziduu se realizează în două etape, fracționarea se face la presiune ridicată (11 atm), cuptoarele sînt de construcție cu tavan înclinat și lipsește coloana de absorbție. În afara acestei instalații au mai fost construite două instalații de c.t. la rafinăriile Ploiești și Borzești. Prin apariția instalațiilor de cracare catalitică, instalațiile de c.t. și-au pierdut din importanță; unele au fost oprite, iar altele au fost transformate în instalații de reducere de viscozitate. În 1983, mai exista doar o singură instalație de c.t. în funcțiune la C.P. Borzești. Pentru producerea de combustibili grei pentru focare industriale din reziduuri de vid sulfuroase din import, au fost construite două instalații de reducere de viscozitate la C.P. Pitești și una la C. P. Teleajen cu o capacitate totală de 1,4 mil. t/an, pe baza cercetărilor și proiectărilor efectuate de Institutul de Cercetări, Inginerie Tehnologică și Proiectări Ra-

*Tabelul 6*

**Distribuția și proprietățile produselor la reducerea de viscozitate a păcurii de distilare atmosferică din țiței arab ușor pentru recuperarea motorinei**

| Materie primă |  | Păcură de distilare atmosferică din țiței arab ușor | Motorină de vid | Reziduu de vid |
|---|---|---|---|---|
| % vol. |  | 100 | 67,8 | 32,2 |
| % gr. |  | 100 | 65,5 | 34,5 |
| Viscozitatea la 50°C, cSt |  | 480 |  | 225 000 |

|  | % gr. | $d_{15}^{15}$ | % vol. | Sulf % gr. | Azot ppm | Cifra de brom | Congelare / inflamare | Viscozitatea la 50°C cSt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Materia primă | 100 | 0,953504 | 100 | 3,0 | 1600 | — | 15/— | 480 |
| Produse : |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $H_2S$ | 0,2 |  |  |  |  |  |  |  |
| gaze $C_4^-$ | 2,1 |  |  |  |  |  |  |  |
| fracție $C_5-C_6$ | 1,4 | 0,6627 | 2,0 | 0,8 |  |  |  |  |
| benzină $C_7$—185°C | 4,7 | 0,7715 | 5,8 | 0,9 | 30 | 60 |  |  |
| motorină ușoară (185...371°C) | 10,7 | 0,87654 | 11,9 | 1,3 | 600 | 26 | 1/68 | 2,6 |
| motorină grea de vid | 57,5 | 0,9309 | 58,9 | 2,5 | 1300 | 10 |  | 70 |
| reziduu de vid | 23,4 | 0,0665 | 20,9 | 5,0 |  |  |  | 300 000 |
|  | 100,0 |  |  |  |  |  |  |  |

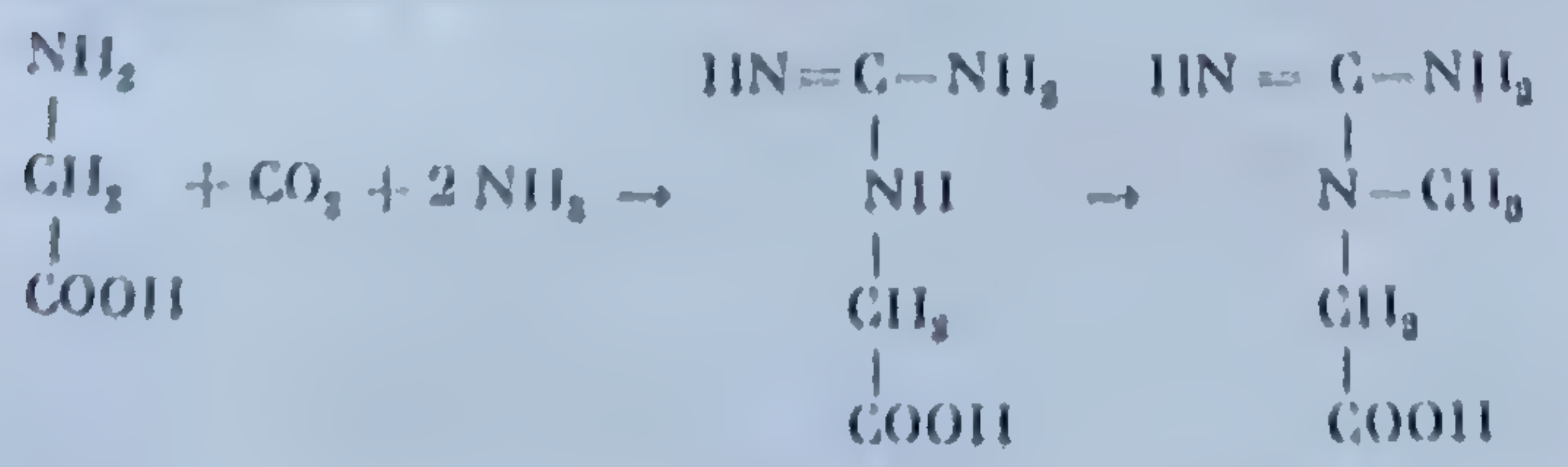
*Tabelul 7*

**Randamentele produselor și caracteristicile analitice la reducerea de viscozitate a reziduului de vid din țiței arab ușor cu recuperarea motorinei**

|  | % gr. | $d_{15}^{15}$ | % vol. | Sulf % gr. | Azot ppm | Cifra de brom | Congelare / inflamare | Viscozitate la 50°C cSt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Materia primă | 100,0 | 1,0223 | 100,0 | 4,0 | 3100 | — | 40/— | 225 000 |
| Produse : |  |  |  |  |  |  |  |  |
| $H_2S$ | 0,3 |  |  |  |  |  |  |  |
| gaze $C_4^-$ | 2,2 |  |  |  |  |  |  |  |
| fracție ($C_5-C_6$) | 1,3 | 0,6627 | 2,0 | 0,8 |  |  |  |  |
| benzină ($C_7$—185°C) | 4,6 | 0,7753 | 6,1 | 1,0 | 50 | 62 |  |  |
| motorină (185...343°C) | 8,8 | 0,8628 | 10,5 | 1,6 | 1000 | 28 | — 6/67 | 1,9 |
| motorină (343...565°C) | 19,4 | 0,9561 | 20,8 | 3,1 | 2000 | 8 | —65/— | 150 |
| reziduu de vid | 63,4 | 1,0695 | 60,5 | 4,6 | — | — | —41/— | 2,5·106 |
|  | 100,0 |  |  |  |  |  |  |  |

finării (I.C.I.T.P.R.) Ploiești. Tot pe baza cercetărilor și a proiectărilor efectuate de I.C.I.T.P.R. au fost construite și puse în funcțiune instalații de R.V. la Rafinăria Haldia — India și la Rafinăria Banias — Siria.

**CREATINĂ** (acid *N*-metil-guanidinacetic), derivat din glicocol (acid amino-acetic), componentă a mușchilor mamiferelor și a multor proteine animale. Biosinteza c. se realizează, la nivelul rinichiului, din glicocol (**1**), prin fixare de $CO_2$ și $NH_3$; se obține glicociamină (**2**) (acid guanidin acetic) care, prin metilare, se transformă în c. (**3**). Donator de grupări metil este metionina sau colina :

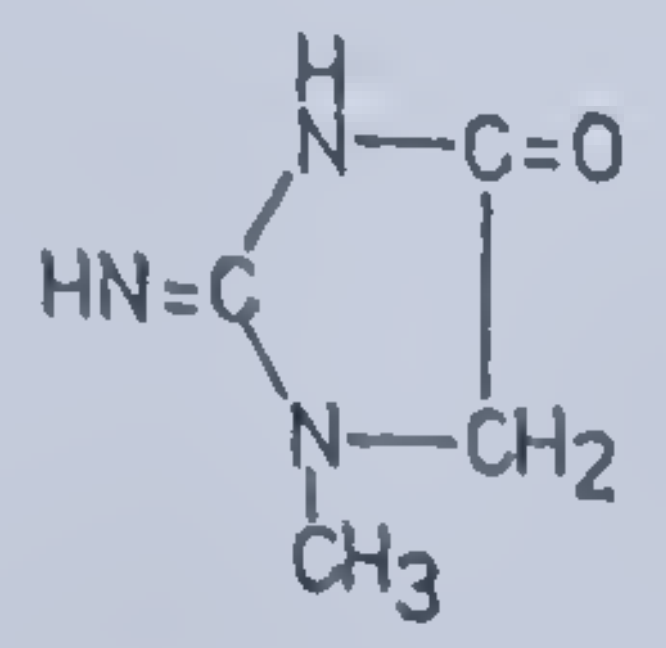


$$H_2N-CH_2-COOH + CO_2 + 2\,NH_3 \rightarrow HN{=}C(NH_2)-NH-CH_2-COOH \rightarrow HN{=}C(NH_2)-N(CH_3)-CH_2-COOH$$

1 2 3

Studii cu ajutorul izotopilor $^{15}N$ și $^{3}H$ au arătat că c., alături de arginină, sub formă de fosfați, joacă un rol important în mecanismul contracției musculare. S-a putut dovedi că mușchiul în stare de repaus conține c. sub formă de acid creatin-fosforic, componentă a țesutului muscular, puternic energetică. Fosforilarea c. se face cu contribuția ATP (acid adenozin trifosforic), prezent de asemenea în mușchi, care cedează un rest de acid fosforic, transformîndu-se în ADP (acid adenozin difosforic). Acest proces este catalizat de creatinkinază, enzimă de transfer a grupării fosfat, sau de însăși miozina, proteina fibrei musculare care face oficiul de enzimă, energia necesară fiind furnizată de glicoliză (descompunerea glucozei în acid lactic). În momentul contracției musculare acidul creatin-fosforic se hidrolizează, dînd naștere la c. și acid fosforic, proces exoterm, energia fiind folosită în travaliul muscular. În timpul perioadei de refacere a energiei musculare, acidul creatin-fosforic se resintetizează. O parte din c. formată în timpul travaliului muscular trece prin deshidratare în creatinină, care se elimină prin urină (v. *Creatinină*). O altă parte este hidrolizată de către creatinază în uree și sarcozină. V. și *Colină*, *Metionină*.

**CREATININĂ**, lactama creatinei care constituie produsul său de excreție (1). Cantitatea de c. eliminată prin urină este de 0,7 g/24 h. Variațiile sînt în funcție de dezvoltarea musculaturii și de efortul întreprins. Creșteri ale eliminării se constată în azotemii sau în strivire musculară (accidente). V. și *Creatină*.



1

**CREP** v. **CAUCIUC NATURAL**

**CREZILICI, ACIZI ~**, amestec de *orto-*, *meta-*, *para-*crezoli, xilenoli și fenoli superiori prezenți în benzinele de la cracările termică sau catalitică. În funcție de natura materiei prime supuse cracării, de tehnologia aplicată și de punctul final de fierbere a benzinei, conținutul de acizi crezilici variază în limite largi (cca 0,002%—0,4%). În general, benzinele de la cracarea catalitică au un conținut mai mare de acizi crezilici decît cele de la cracarea termică. Leșiile rezultate la neutralizarea benzinei brute cu hidroxid de sodiu conțin, în afară de acizii crezilici propriu-ziși, compuși cu sulf (mercaptani, sulfuri, tioeteri, tiofenoli), diferiți acizi alifatici și naftenici, sulfuri de sodiu. Eliberarea acizilor crezilici se face cu acid sulfuric sau prin suflare cu dioxid de carbon sau gaze de combustie. Leșia se acidulează astfel, pînă la un *p*H de 8,5—9 pentru a evita eliberarea unor compuși cu sulf, care rămîn în leșia reziduală. Acizii crezilici bruți pot fi purificați prin extracție cu metanol apos și cu hexan. Caracteristicile acizilor crezilici depind de proporția fenolilor din care sînt constituiți, de compușii cu sulf etc. pe care îi conțin. De exemplu, în acizii crezilici bruți obținuți dintr-o benzină de la cracarea catalitică s-a găsit 20% fenol, 45% crezoli, 25% xilenoli inclusiv fenoli superiori și 10% compuși cu sulf etc. Acizii crezilici pot fi utilizați pentru obținerea rășinilor sintetice de tipul bachelitei, a plastifianților, agenților de flotație, în acoperirile de protecție etc.

*Bibl.:* Rădulescu, G. A., Grigoriu, D., Schorr, V., Popescu, D. *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, București, 1970.

**CRIOBIOLOGIE**, biologia temperaturilor joase. Este deosebit de dificil de stabilit o limită inferioară precisă sub care s-ar dezvolta criobiocenozele, aceasta deoarece din punctul de vedere al temperaturilor optime de dezvoltare, al mecanismelor homeostazice (în particular termostatice), al gradului de evoluție etc., organismele manifestă o foarte mare diversitate. Cu toate acestea, există însă, greutăți de definire a realității concrete a fenomenelor criobiotice, care fac obiectul de studiu al c. S-a realizat un punct de vedere unificator apelînd la criterii fiziometabolice și evoluționiste. Datorită rolului metabolic al apei, în general, și deci rolului jucat de aceasta în evoluția tuturor speciilor, se consideră criobiotice toate fenomenele biologice desfășurate sub 0°C. Din acest punct de vedere, organismele au o comportare criobiotică constituțională, sau o comportare criobiotică adaptivă. Criobiontele constituționale reprezintă expresia unei adaptări definitive la temperaturi scăzute, fiind denumite criofile. Această adaptare a devenit ireversibilă, determinînd achiziții genetice. Comportarea criobiotică adaptivă a unor organisme este criotolerantă, adaptările speciilor respective la temperaturi scăzute fiind reversibile, temporare, această condiție nefiindu-le caracteristică. Totuși, în general, criotoleranța este o proprietate destul de răspîndită și din acest punct de vedere organismele, speciile etc. au manifestări caracteristice deosebit de utile în cunoașterea lor. Indiferent însă care va fi tipul de criobioză considerată (permanente sau criofilie ori temporară sau criotoleranță), datorită unor trăsături generale ale vieții, ambele procese au caracteristici specifice comune (mai pronunțate la criofile). Aceste trăsături privesc unele aspecte ale metabolismului obligat la o îndelungă evoluție criofilă. O primă trăsătură vizează evident metabolismul și comportarea apei. În condițiile unor temperaturi scăzute, aceasta nu numai că își reduce obișnuita agitație termică, dar totodată își realizează un anumit grad de asociere pe care și-l menține. Astfel, dacă la temperaturi ceva mai ridicate existența unor populații de hidroli cu grad mai mare de polimerizare era mai puțin probabilă și rezulta oricum în urma unui echilibru dinamic, la temperaturi scăzute se produc două fenomene paralel și care, avînd același sens, se însumează: a) creșterea gradului de agregare a apei cu creșterea corespunzătoare a concentrației polihidrolilor superiori și b) creșterea vieții medii a acestor specii cu grad superior de agregare. La aceste temperaturi se poate vorbi despre „o stare precristalină” a apei. Această stare, care influențează multe din proprietățile sale (numai ca solvent și există consecințe mari), determină un curs altfel „orientat” al metabolismului general al organismului sau microorganismului respectiv. Sînt necesare în aceste condiții răspunsuri feedback specifice. De exemplu, pentru menținerea lichidelor circulante în stare lichidă la temperaturi scăzute la plante (și nu numai la ele), crește concentrația mono- și dizaharidelor dizolvate, astfel încît să se producă o scădere corespunzătoare a punctului de solidificare al apei, făcînd posibilă desfășurarea proceselor chimice metabolice în soluție apoasă. În general, organismele, indiferent de gradul lor de evoluție, manifestă un anumit număr de trăsături, dintre care cele mai importante sînt:

a) La contactul cu mediul, organismele își edifică structuri izolate construite din compușii cu cea mai scăzută conductibilitate termică, adică compuși izolanți: din această categorie lipidele sînt materialele cele mai utilizate.

b) În interior, fie că este vorba de celule, fie că se fac referiri la anumite umori (cum ar fi de exemplu lichidele circulante, sîngele și sevele) se produc creșteri ale concentrației unor substanțe (zaharuri sau electroliți), de natură să producă prevenirea congelării acestor faze lichide.

c) Au loc creșteri ale ritmului metabolic de bază, ceea ce se realizează pe calea unui metabolism mai intens, realizat cu prețul unor consumuri mari, instalîndu-se un regim hipercaloric intens. Cum însă un asemenea ritm și regim nu este posibil foarte mult timp, fără a se produce uzura ireversibilă a sistemelor organismului, aceste măsuri nu pot fi practicate în mod continuu, periodic fiind urmate de faze de latență, conform unor ciclități caracteristice.

d) Perioadele latente (de tip hibernal) au drept rezultat reducerea la maximum a eforturilor în perioadele în care organismul nu are șanse în fața unui mediu prea drastic, care l-ar putea obliga la pierderi decompensate. Evident, acestea sînt numai cîteva din mijloacele utilizate pentru existența organismelor la temperaturi scăzute și desigur multe altele se mai pot enumera și constata din studiul unor criofile cum ar fi viețuitoarele arctice (aici se poate vorbi chiar despre ecosisteme criofile). Bacteriile care trăiesc în ghețurile de la pol sînt, de exemplu, un foarte bun model de studiu al fenomenelor criobiotice. Se remarcă anumite consecințe practice ale unor fenomene criobiotice. Este vorba de acele consecințe care conduc la una dintre cele mai prețioase metode de conservare. Aplicarea unor temperaturi foarte scăzute determină reduceri atît de pronunțate ale metabolismului, încît se poate ajunge chiar la întreruperea sa totală (însă reversibilă), astfel încît la revenire, după un timp, la temperatura fiziologică, organismul să-și reia funcțiunile în mod deplin și fără nici o urmare. Este cazul conservării unor microorganisme cu aer sau cu azot lichid. Aceasta constituie una dintre cele mai însemnate aplicații ale criobioticii, dar nu singura. Există și organisme care după asemenea tratamente suferă unele transformări ireversibile fără ca să se poată spune că este vorba de o degradare; se produc numai mutații. Aceasta constituie o altă aplicație a fenomenelor criobiotice. Dintre fenomenele naturale cele mai interesante și într-adevăr folositoare cunoașterii este procesul criofosilizării, care a avut ca rezultat conservarea multor tipuri de viețuitoare exact în forma în care trăiau la vremea respectivă.

**CRIOGENIE**, ramură a termotehnicii al cărei obiect îl constituie obținerea temperaturilor joase. Limita inferioară a domeniului de temperaturi criogenice este 0 K, valoare imposibil de atins, conform principiului al treilea al termodinamicii. Limita superioară este convențional situată între cca 80 și 180 K. Acest domeniu acoperă temperaturi implicate de lichefierea aerului, separarea gazelor rare etc. Prin extinderea pînă la 180 K, se includ majoritatea proceselor industriale care folosesc „frigul adînc", pentru atingerea căruia sînt necesare metode caracteristice. Importanța industrială a **c.** crește pe măsura perfecționării tehnicii criogenice și a scăderii cheltuielilor necesare obținerii temperaturilor criogenice. Se citează ca aplicații în domeniul chimiei: purificarea gazelor și fracționarea amestecurilor gazoase (aer, fracții organice, gaze de cocserie), depozitarea sub formă lichidă a produselor gazoase, transportul acestor produse (sub formă lichidă), conservarea unor substanțe (alimente, preparate biologice, biochimice), tehnica vidului înaintat. Se citează largile aplicații ale **c.** în electronică, electrotehnică, fizica nucleară, aplicații derivate din proprietățile remarcabile ale unor substanțe la temperaturi joase (supraconductibilitate electrică și termică, proprietăți mecanice). De asemenea, temperaturile criogenice permit experiențe de cercetare științifică fundamentală (structura materiei, fizica solidelor etc.).

**Aspecte termodinamice.** Temperaturile coborîte ale unui sistem conduc, pe măsura apropierii de 0 K la dispariția unor interacțiuni la scară microscopică, interacțiuni ce stau la originea unor comportări neideale ale substanțelor (gaze, cristale). Dar, potrivit formulării lui Guggenheim a principiului al treilea al termodinamicii, este imposibil ca prin vreun procedeu, oricît de idealizat ar fi, să se reducă temperatura unui sistem la 0 K, într-un număr finit de operații. Ca valori extreme atinse se citează temperatura de 0,3 K (obținută într-un criostat cu $^3$He, la presiune de 0,002 Torr). Acționînd asupra parametrilor de stare, cît și cu cîmpuri magnetice intense, s-au atins cca 100 μK în $^3$He. Valoarea este aproximativă deoarece nu a fost măsurată direct; ea trebuia, din motive termodinamice, să fie inferioară temperaturii de 130 μK, valoare certă. Prin demagnetizare nucleară, valoarea atinsă a fost de $1{,}2 \times 10^{-6}$ K. Această temperatură extremă se referă la sistemul spinilor nucleari. Din cauza slabei interacțiuni dintre acest sistem și electroni sau rețeaua cristalină, temperatura materialului în întregimea sa a fost mai mare. Se apreciază că în momentul de față, atingerea și menținerea unei temperaturi de 1,5 K nu constituie o problemă tehnică, ci una economică. Între economia unui procedeu criogenic și reversibilitatea procedeului există o legătură directă. De obicei, temperaturi coborîte sînt atinse prin succesiuni de transformări termodinamice, fiecare caracterizată de un anumit grad de reversibilitate, subunitar. Multiplicarea acestor valori individuale dă o imagine despre gradul de reversibilitate a procedeului, în ansamblu; aceasta va scădea pe măsura apropierii de 0 K. Coeficientul frigorific (randamentul ciclului, eficiența instalației sau gradul de utilizare) este:

$$\varepsilon_0 = \frac{T_0}{T_s - T_0} \tag{1}$$

Așa cum rezultă din fig. 1, apropierea de 0 K conduce la scăderea acestui coeficient; în timp ce, la temperaturi moderate (cca 200 K), această scădere este datorată în primul rînd diferenței de la numitor, în vecinătatea lui 0 K' scăderea accentuată este rezultatul valorii mici a numărătorului. La aceste temperaturi, puterea teoretică necesară funcționării instalației criogenice devine practic proporțională cu $1/T_0$, conform definiției acestei puteri:

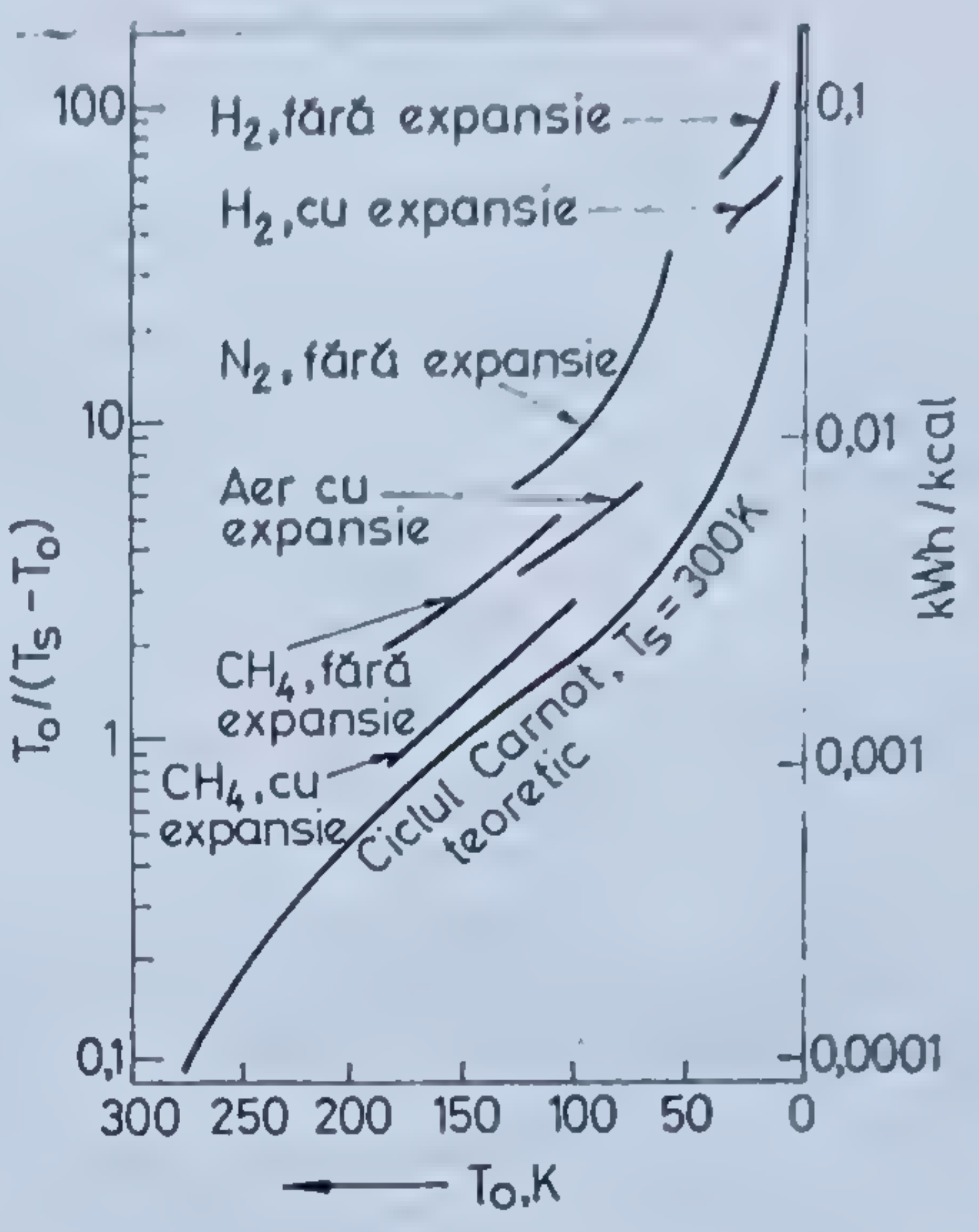


Fig. 1. Reversibilitate și consum energetic în criogenie.

$$P_{rev} = \frac{Q^*(T_s - T_0)}{T_0} \tag{2}$$

Între puterea teoretică și cea real consumată relația este:

$$P_{real} = \frac{P_{rev}}{\eta} \tag{3}$$

Consumul energetic va fi deci cu atît mai redus cu cît temperatura $T_0$ este mai mare. Cum rezultă din fig. 1, procesele criogenice uzuale sînt mai mult sau mai puțin depărtate de curba ciclului Carnot teoretic (pentru procese reversibile), distanța pînă la curba teoretică însemnînd o ireversibilitate mai mult sau mai puțin accentuată și concretizîndu-se într-un consum energetic mai mare decît consumul teoretic pentru a obține același efect frigorific (exprimat în kcal). În lichefierea gazelor la temperaturi joase, o mare parte din consumul energetic este necesar răcirii de la temperatura ambiantă la temperatura de lichefiere. În scopul apropierii de condițiile proceselor reversibile, schimbul termic în cursul acestui proces trebuie să decurgă la diferențe de temperatură cît mai mici. Rămîne să se consume la temperatura cea mai mică numai energia necesară tranziției din starea gazoasă în starea lichidă. Astfel, eficiența globală a unui proces criogenic poate fi mai bună decît cea a unui proces în care întreaga căldură este preluată la temperatura cea mai coborîtă. Pentru instalațiile de lichefiere a aerului valoarea orientativă a eficienței este în jur de 20%, iar pentru lichefierea heliului, cca 8%.

**Procese criogenice elementare.** Sînt fenomene care au ca primă consecință scăderea temperaturii. Instalațiile criogenice folosesc unul sau mai multe procese elementare care, împreună cu alte transformări, alcătuiesc cicluri criogenice.

*Destinderea izentalpică a gazelor* utilizează efectul termic ce însoțește laminarea gazelor reale. Efectul poate fi pozitiv (încălzirea ca urmare a destinderii), nul sau negativ (răcire ca urmare a laminării; este singurul efect care interesează, din punct de vedere criogenic). Fenomenul, cunoscut sub numele de efect Joule-Thomson, este definit matematic de coeficientul $\alpha_h$ dat de relaţia:

$$\alpha_h = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{h=\mathrm{const}} \tag{4}$$

(v. *Efect Joule-Thomson*).
Domeniul în care efectul Joule-Thomson este negativ (favorabil criogenic) este delimitat de domeniul efectului pozitiv de curba de inversiune, a cărei ecuaţie, dedusă din relaţia (4) şi din ecuaţia de stare Van der Waals a gazelor reale, este:

$$\frac{RT}{v-b} = \frac{RTv}{(a-b)^2} - \frac{a^2}{v^2} \tag{5}$$

sau, în coordonate reduse:

$$\pi = 12\sqrt{12\tau} - 12\tau - 27 \tag{6}$$

Cum rezultă din fig. 2, există abateri mari, în cazul gazelor reale, de la curba teoretică (ecuaţia (6)). Sînt necesare deci măsurători experimentale pentru curba de inversiune. Pentru hidrogen şi heliu, agenţi criogenici importanţi, domeniul efectului Joule-Thomson negativ este situat la temperaturi coborîte. Înaintea laminării, gazele comprimate vor trebui mai întîi răcite, aşadar, la o valoare sub temperatura de inversiune. Procesul elementar izentalpic este reprezentat în fig. 3.

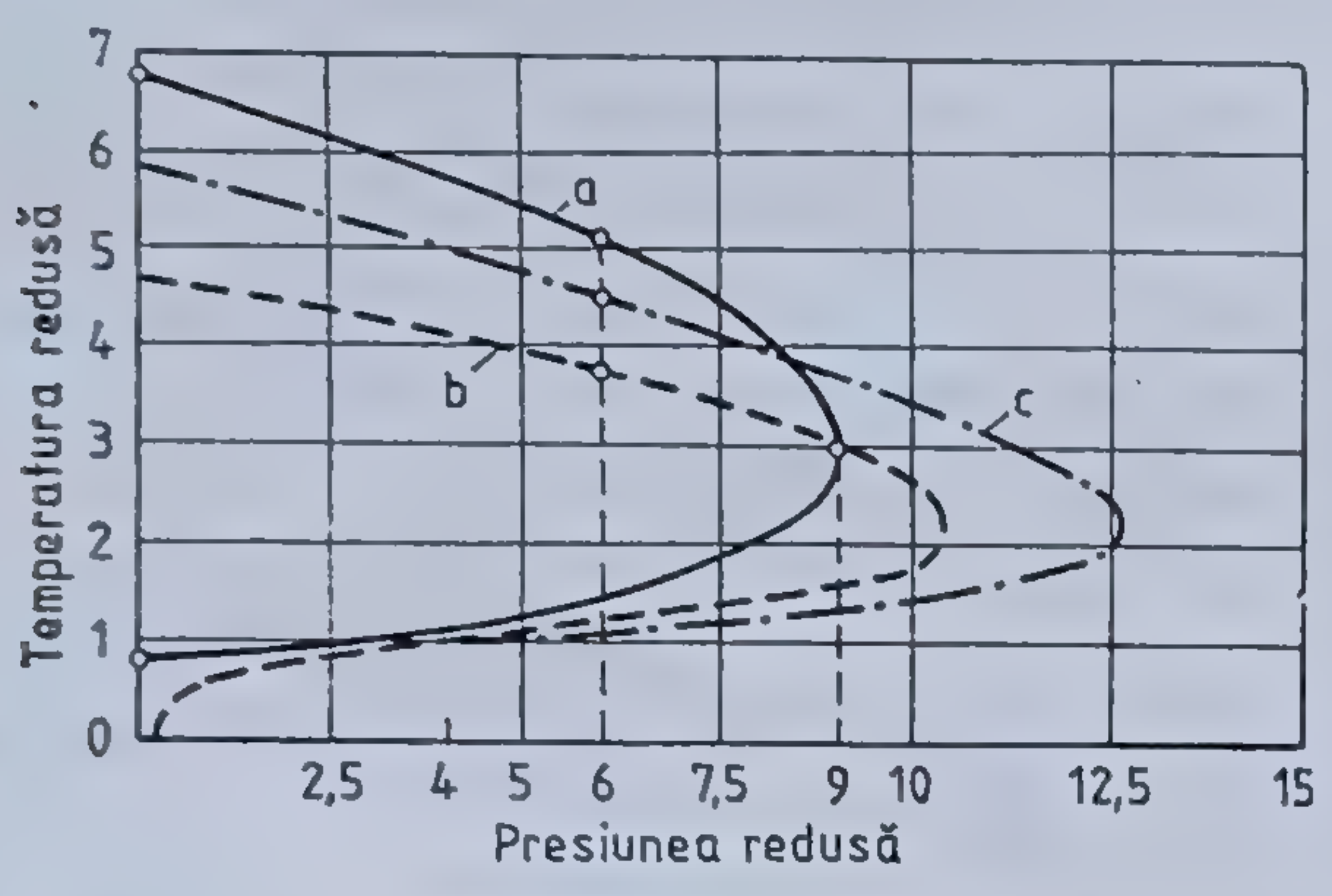


Fig. 2. Curba de inversiune în coordonate reduse: *a* — curba teoretică; *b* — curba experimentală pentru aer; *c* — curba experimentală pentru hidrogen.

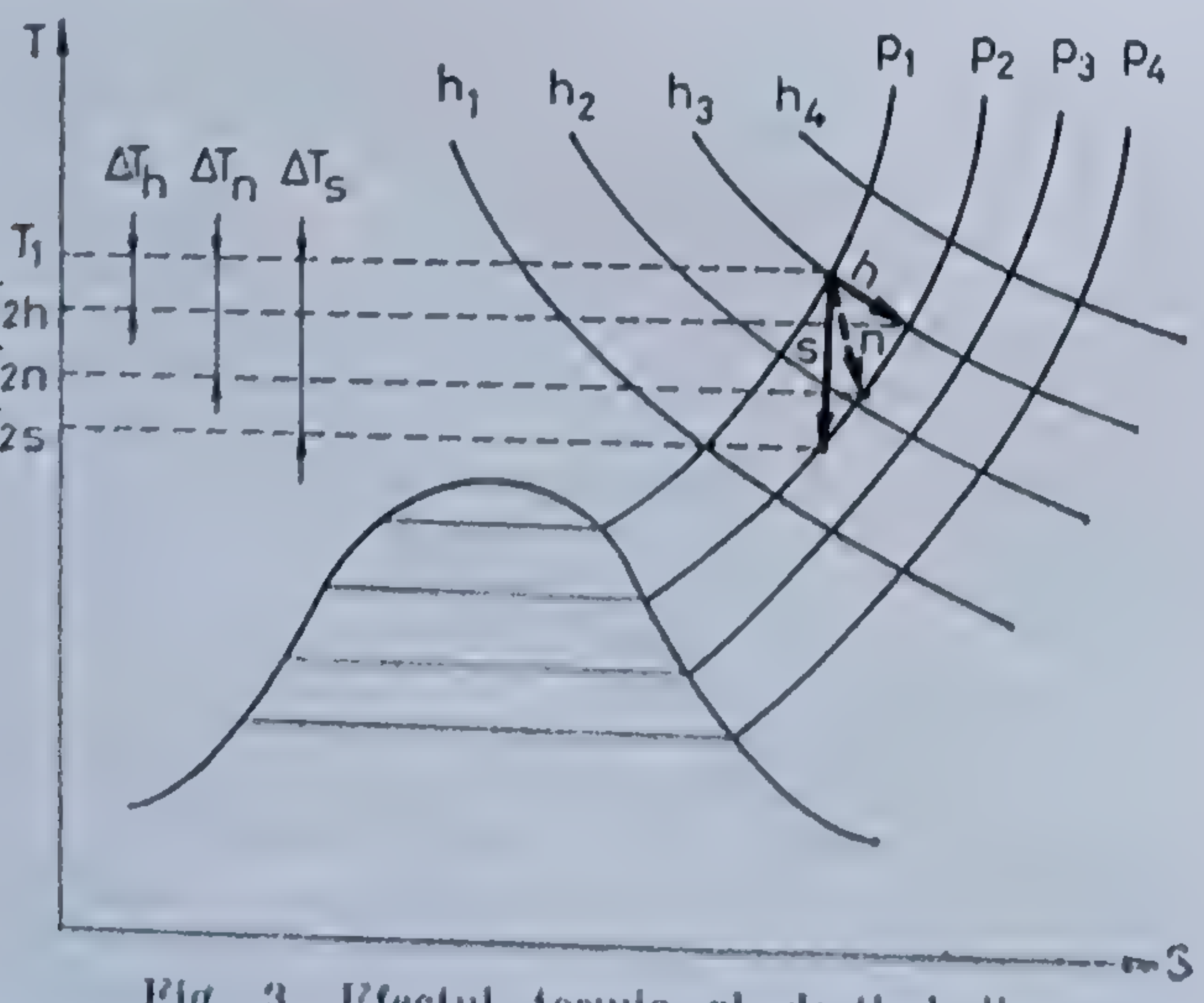


Fig. 3. Efectul termic al destinderii: $p_1$—$p_4$ — izobare; $s$ — izentropă; $h_1$—$h_4$, $h$, izentalpice; $n$ — politropă.

Scăderea totală de temperatură în cursul acestui proces este evaluată cu relaţia efectului Joule-Thomson integral

$$(\Delta T)_h \Big|_{p_1}^{p_2} = \int_{p_1}^{p_2} \alpha_h \, dp \tag{7}$$

O analiză termodinamică a procesului laminării aerului conduce la un grad de reversibilitate scăzut (cca 11 %, în condiţiile în care nu s-a luat în calcul contribuţia comprimării ce precede laminarea). Energetica procesului se îmbunătăţeşte dacă destinderea se face cu producere de lucru mecanic. *Destinderea izentropă*. Atîta timp cît volumul specific al fluidului laminat este mic şi coeficientul $\alpha_h$ mare, instalarea unei turbine în care să aibă loc destinderea nu este economică. Este cazul unor instalaţii frigorifice în care se destinde agentul frigorific lichefiat. În cazul gazelor, cu volum specific mare, destinderea cu efectuarea de lucru mecanic are influenţă favorabilă asupra economiei instalaţiei. Scăderea temperaturii ca urmare a destinderii într-o turbină este rezultatul legăturii între potenţialul caloric, energia internă şi lucrul mecanic efectuat în sistem. Destinderea conduce la micşorarea energiei interne, deci la scăderea temperaturii. Se defineşte şi în acest caz un coeficient (v. relaţia (4))

$$\alpha_s = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S=\mathrm{const}} = \frac{T}{c_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{S=\mathrm{const}} \tag{8}$$

care este întotdeauna pozitiv şi cu atît mai mare, cu cît temperatura gazului este mai ridicată şi presiunea sa mai coborîtă. Între acest coeficient şi cel al efectului Joule-Thomson există relaţia:

$$\frac{\alpha_h}{\alpha_s} = 1 - \frac{v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{p=\mathrm{const}} \tag{9}$$

care indică şi că $\alpha_s$ este o limită (ideală) a efectului Joule-Thomson ($\alpha_h$ fiind întotdeauna inferior lui $\alpha_s$). Practic, procesele termodinamice reale decurgînd cu creşterea entropiei, scăderea de temperatură efectiv obţinută la destinderea cu efectuarea de lucru mecanic nu este $(\Delta T)_s$, ci $(\Delta T)_n$, ceea ce arată că destinderea nu este izentropă. Conform fig. 3:

$$(\Delta T)_s > (\Delta T)_n > (\Delta T)_h \tag{10}$$

Procesele considerate izentrope se vor apropia într-o măsură mai mare sau mai mică de procesul izentrop ideal. Randamentul unei asemenea transformări, definit ca raportul între variaţia entalpiei în procesul real şi cel teoretic, este cuprins între 0,6 şi 0,9, în funcţie de construcţia detentorului utilizat. *Destinderea izotermă*. Ca proces criogenic elementar, destinderea izotermă este folosită îndeosebi la menţinerea temperaturilor joase, obţinute prin alte transformări. Este cazul depozitării şi transportului gazelor lichefiate. O parte din lichid se evaporă (proces izoterm, de unde şi denumirea citată), cu consum de căldură care compensează aportul termic al mediului ambiant. În cazul obişnuit al evaporării unei cantităţi comparabil mici în raport cu masa mare de lichid, presiunea şi temperatura sistemului se pot considera constante, efectul termic al destinderii izoterme fiind egal cu căldura latentă de vaporizare. Pentru agenţii criogenici uzuali, o relaţie de estimare a acestei călduri latente este:

$$r = 4{,}19\,\frac{20T - 30\sqrt{T}}{M}, \quad \mathrm{kJ/kg} \tag{11}$$

*Procese criogenice în heliu lichid*. În vecinătatea temperaturii de 0 K, heliul lichid prezintă cîteva proprietăţi remarcabile, explicate astăzi prin teoria celor două fluide (v. *Heliu*). Se citează mai întîi *efectul mecanocaloric*. Curgerea He II prin interstiţiile unui strat de pulbere de corindon (care alcătuiesc un sistem de canale capilare) răceşte lichidul de la 2 K la 0,3—0,4 K. *Efectul termomecanic* constă în curgerea în sens ascendent a He II printr-un tub umplut de asemenea cu pulbere de corindon, tub imersat în heliu lichid şi încălzit prin radiaţie termică.

*Procese criogenice în cîmpuri magnetice variabile. Demagnetizarea substanţelor paramagnetice.* Variaţia temperaturii se produce ca urmare a efectului magnetocaloric. Substanţele paramagnetice îşi modifică temperatura ca urmare a cîmpului magnetic exterior; fenomenul se datoreşte conexiunii dintre cîmpul magnetic şi energia internă a substanţei paramagnetice. Magnetizarea acestor substanţe (orientarea atomilor, moleculelor) are loc cu un schimb de lucru mecanic între cîmpul exterior şi magneţii elementari (atomi, molecule). Corpul se încălzeşte concomitent cu apariţia unui cîmp magnetic în interiorul său, datorat orientării magneţilor elementari în sens paralel cu cîmpul extern. Apare astfel *cîmpul Lorentz*. Dacă substanţa este răcită şi apoi cîmpul magnetic exterior se îndepărtează, ea se răceşte în continuare (*efect magnetocaloric*). În ipoteza că demagnetizarea decurge adiabat, consumul de lucru mecanic efectuat pentru reorientarea magneţilor elementari şi redistribuirea energiei interne pe un număr sporit de grade de libertate conduc la scăderea temperaturii. Se poate defini şi în acest caz un coeficient al efectului magnetocaloric, similar coeficientului Joule-Thomson:

$$\alpha_p = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S=\mathrm{const}} = \frac{C}{c_p} \cdot \frac{H}{T} \qquad (12)$$

care este pozitiv. Cîmpul magnetic şi temperatura variază în acelaşi sens. Procesele criogenice în cîmp magnetic variabil sînt sesizabile la temperaturi de 1—2 K, condiţii în care energia termică şi energia de magnetizare a particulelor elementare sînt comparabile. La presiuni şi temperaturi obişnuite, diferenţa între valorile celor două energii este de 5 ordine de mărime, în favoarea energiei termice. Pe un principiu asemănător se bazează *demagnetizarea nucleară*. Există o interacţiune între cîmpul magnetic nuclear şi energia termică astfel că, procedînd ca în cazul demagnetizării substanţelor paramagnetice, se poate obţine o reducere a temperaturii sistemului de spini nucleari (şi nu a corpului demagnetizat, lucru subliniat anterior). Interesul acestui fenomen este important pentru cercetarea fundamentală.

**Agenţi criogenici.** Sînt fluide care, supuse proceselor criogenice elementare, în cadrul ciclurilor criogenice, servesc la obţinerea şi menţinerea temperaturilor coborîte. În fig. 4 sînt prezentate variaţiile presiunilor de vapori ale acestor substanţe, cu temperatura, pe domeniul c. Sînt indicate punctul critic şi punctul triplu. De asemenea, pe figură se reprezintă domeniul acoperit de diferite procese criogenice. Proprietăţile fizice ale unor agenţi criogenici uzuali sînt date în tabelul 1.

**Procese criogenice ciclice.** Sînt succesiuni de transformări termodinamice între care figurează unul sau mai multe procese criogenice elementare. Cu excepţia ciclurilor ce utilizează efectul criogenic al variaţiei cîmpurilor magnetice, în aceste cicluri sînt folosiţi unul sau mai mulţi agenţi criogenici de lucru. În tabelul 2 se prezintă o clasificare a ciclurilor criogenice.

*Cicluri criogenice uscate.* Acestea decurg fără schimbarea de fază a agentului de lucru. Instalaţiile bazate pe transformări izocore-izoterme (Stirling, Ericsson, Köhler, Jonkers), puse la punct după 1940, funcţionează, în principiu, după ciclul inversat al motorului termic cu gaze (v. fig. 5). O schiţă de principiu a instalaţiei este prezentată în fig. 6. Conform acestor figuri, agentul de lucru este aspirat în cilindrul cald şi comprimat izoterm la $T = T_1$ (traseul *1—2*). Apa de răcire preia căldura degajată la comprimare ($Q_R$). Traseul (*2—3*) din diagrama (*5*) corespunde refulării agentului prin regenerator (care acumulează energie termică), în cilindrul rece unde are loc destinderea. Urmează, pe traseul (*3—4*), detenta izotermă la $T = T_0$ şi apoi refularea agentului de lucru prin regenerator (unde se încălzeşte), în cilindrul cald (traseul *4—1*). Instalaţii de acest tip ating cca 77 K într-o treaptă şi 12 K în două trepte. Principiul instalaţiilor criogenice cu mai multe trepte

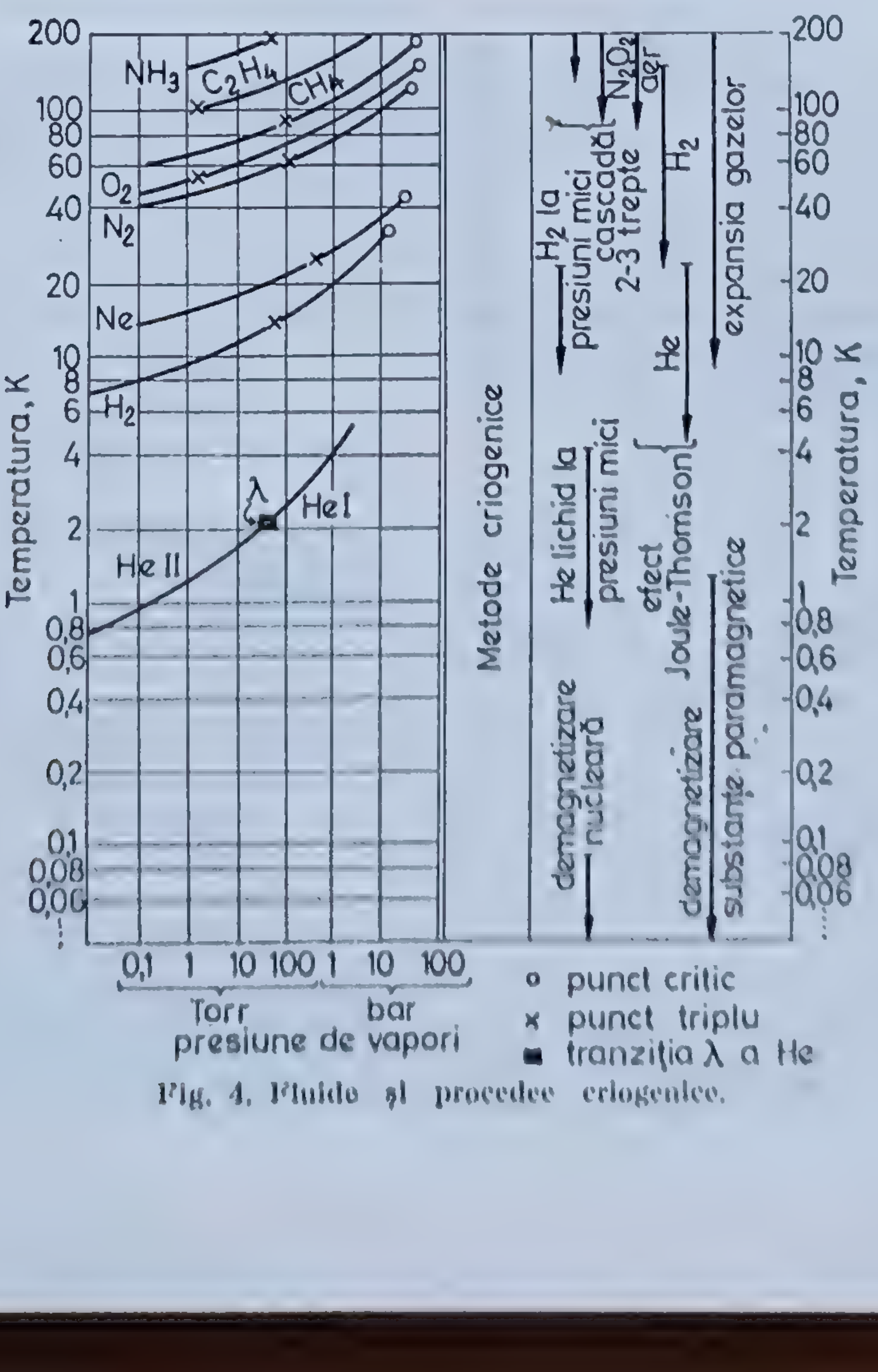


Fig. 4. Fluide şi procedee criogenice.

*Tabelul 1*

**Proprietăţi fizice ale unor agenţi criogenici**

| Proprietatea | U.M. | Condiţii de determinare | He | Ne | Ar | $H_2$ | $CH_4$ | $NH_3$ | $N_2$ | $O_2$ | $F_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Densitate | kg/m³ | 0°C; 101,3 kPa | 0,1784 | 0,9 | 1,783 | 0,089 | 0,718 | 0,77 | 1,25 | 1,43 | 1,7 |
| Temperatură de fierbere | °C | | 268,9 | −245,9 | −185,7 | −252,8 | −161,5 | −33,35 | −195,8 | −183,0 | −187 |
| Temperatură de topire | °C | | −272,2 | −248,7 | −189,3 | −259,2 | −182,6 | −77,7 | −209,9 | −218,4 | −223 |
| Densitatea vaporilor | kg/m³ | la $t_f$ | 16 | 9,5 | 5,89 | 1,33 | 1,8 | 0,891 | 4,61 | 4,74 | |
| Presiunea de vapori | kPa | | | 43,06 | 68,79 | 7,2 | 9,33 | 6,03 | 12,85 | 0,266 | 0,016 |
| Entalpia de vaporizare | kJ/kg | solid la $t_t$ | 23,96 | 87 | 163 | 452,2 | 577,8 | 1,369 | 199 | 213 | 171 |
| Entalpia de topire | kJ/kg | la $t_f$ | 4,2 | 16,7 | 28,1 | 58,6 | 60,7 | 351,7 | 25,8 | 13,7 | 13,5 |
| Temperatura critică | °C | la $t_f$ | −267,9 | −228,7 | −122,5 | −239,9 | −82,5 | −132,4 | −147,1 | −118,4 | −129 |
| Presiunea critică | MPa | | 0,229 | 2,72 | 4,86 | 1,3 | 4,63 | 11,3 | 3,39 | 5,04 | 5,57 |

*Tabelul 2*

**Procese criogenice**

| | | | |
|---|---|---|---|
| A. Procese criogenice elementare | În cîmp magnetic constant | Destinderea izentalpică a gazelor<br>Destinderea izentropă a gazelor<br>Destinderea izotermă a gazelor<br>Procese termice în heliu lichid | |
| | În cîmp magnetic variabil | Efect magnetocaloric | |
| B. Procese criogenice ciclice | În cîmp magnetic constant | Procese fără schimbare de fază a agentului criogenic<br>Procese cu schimbare de fază a agentului criogenic | Ciclul izocor-izoterm<br>Ciclul izobar-izoterm<br>Procedeul Linde<br>Expansia politropă a gazelor<br>Procedee „în cascadă” |
| | În cîmp magnetic variabil | Demagnetizarea adiabată a unor compuşi paramagnetici<br>Demagnetizarea nucleară | |
| C. Procese combinate | Utilizează cicluri criogenice în cîmp magnetic constant pentru atingerea unor temperaturi la care se declanşează procedeele în cîmp magnetic variabil. | | |

este prezentat în fig. 7. Procedeul Claude uscat constă într-o succesiune de transformări izobar-izoterme. În coordonate ($T—s$), acest ciclu este prezentat în fig. 8, iar schiţa unei maşinii criogenice funcţionînd pe baza acestui ciclu este redată în fig. 9. Cu instalaţii de acest fel se ating temperaturi de 7—10 K, în mai multe trepte.

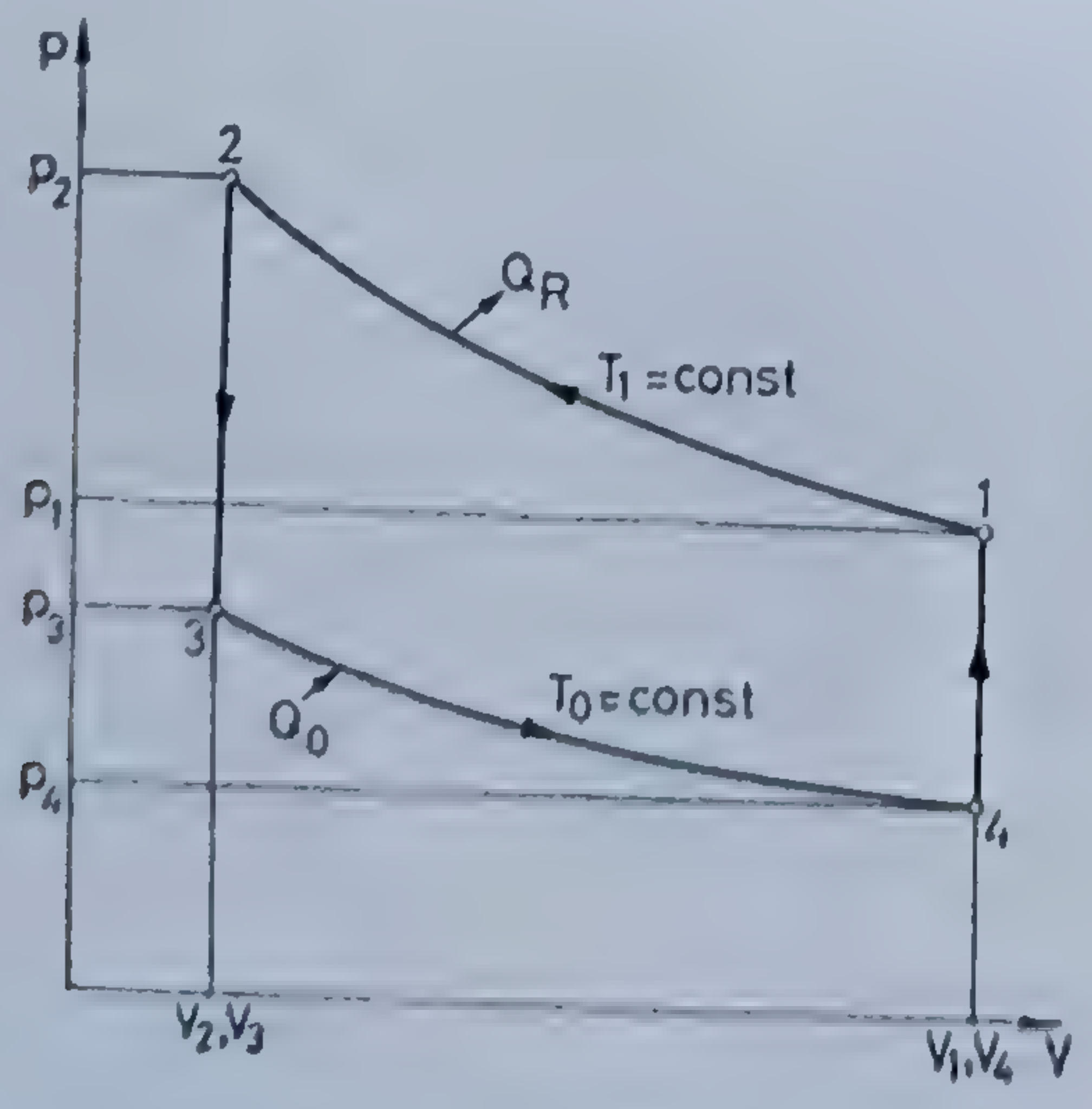


Fig. 5. Ciclul izocor-izoterm.

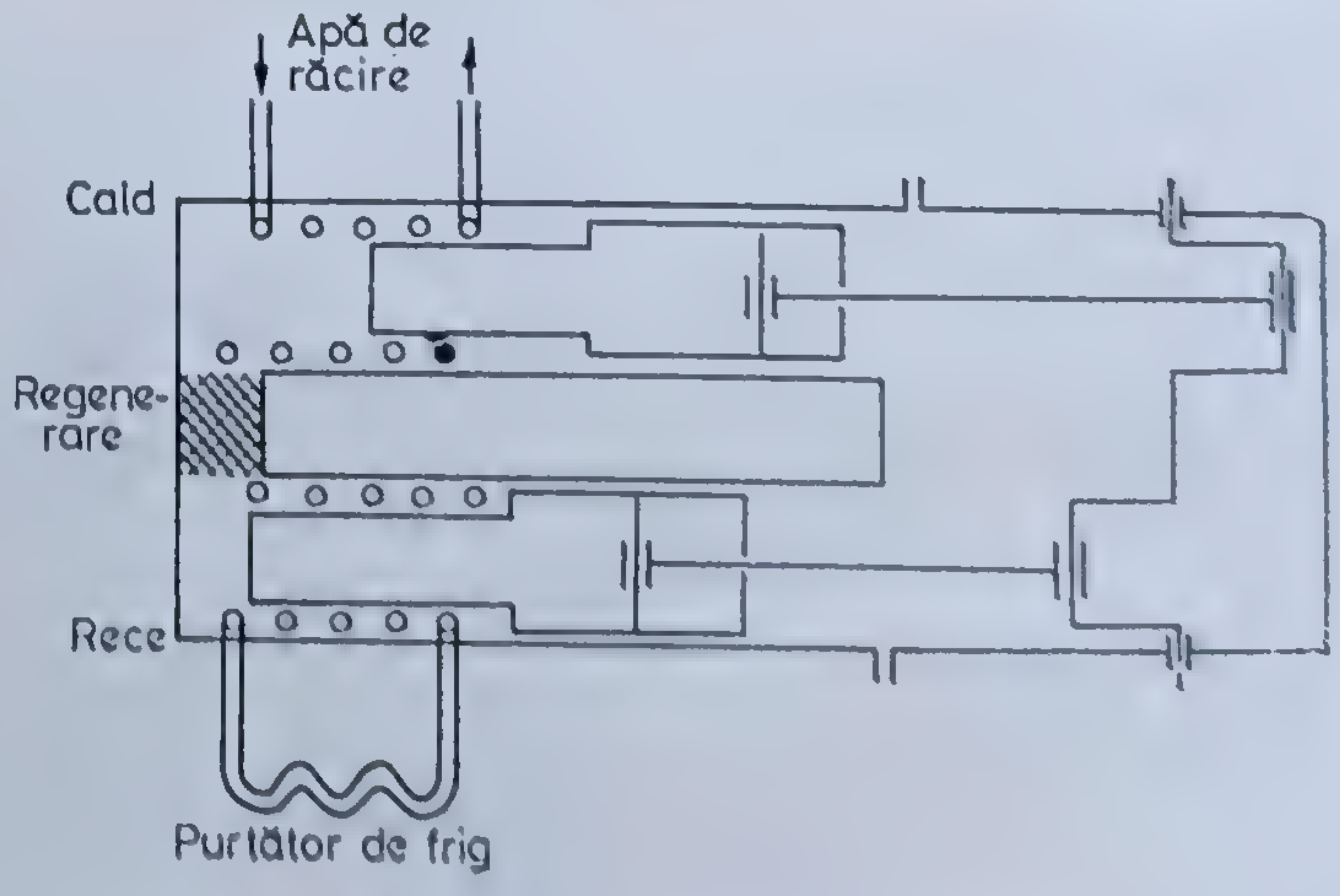


Fig. 6. Schema maşinii Stirling.

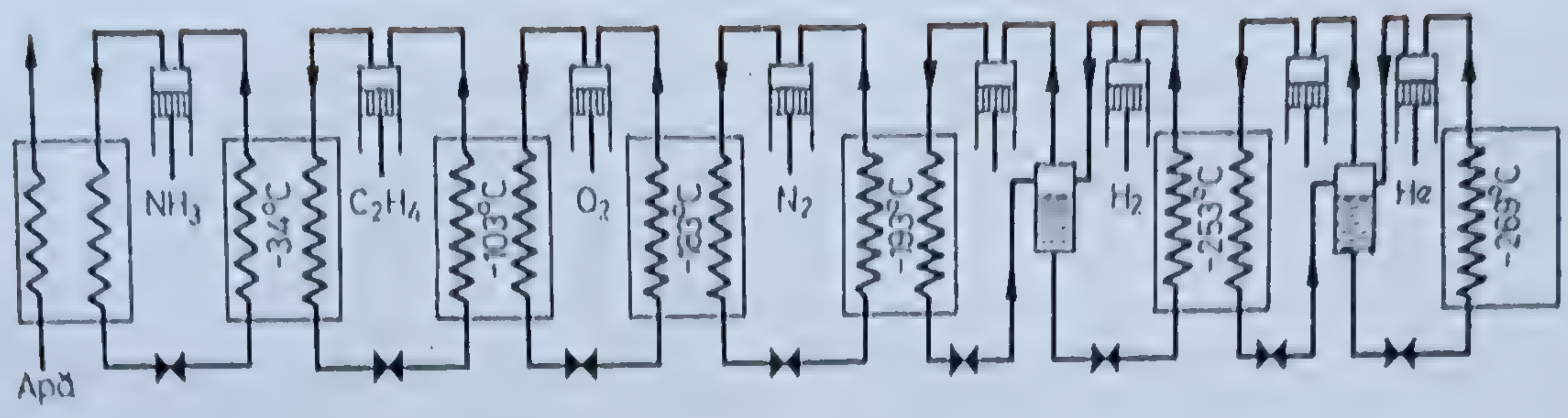

NH$_3$
C$_2$H$_4$
O$_2$
N$_2$
H$_2$
He
-34°C
-103°C
-183°C
-193°C
-253°C
-263°C
Apă

Fig. 7. Răcire în cascadă.

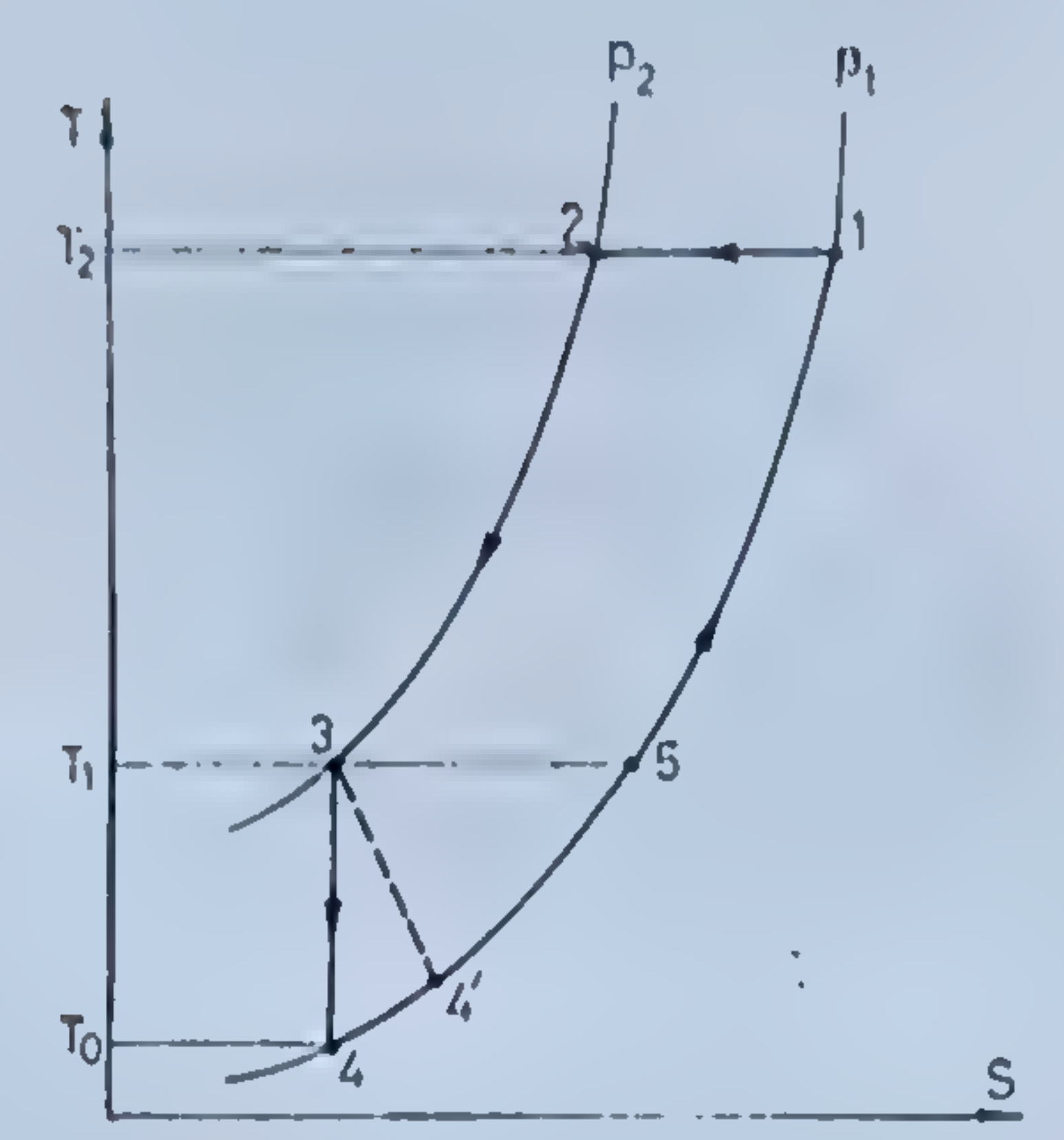


Fig. 8. Ciclul Claude teoretic.

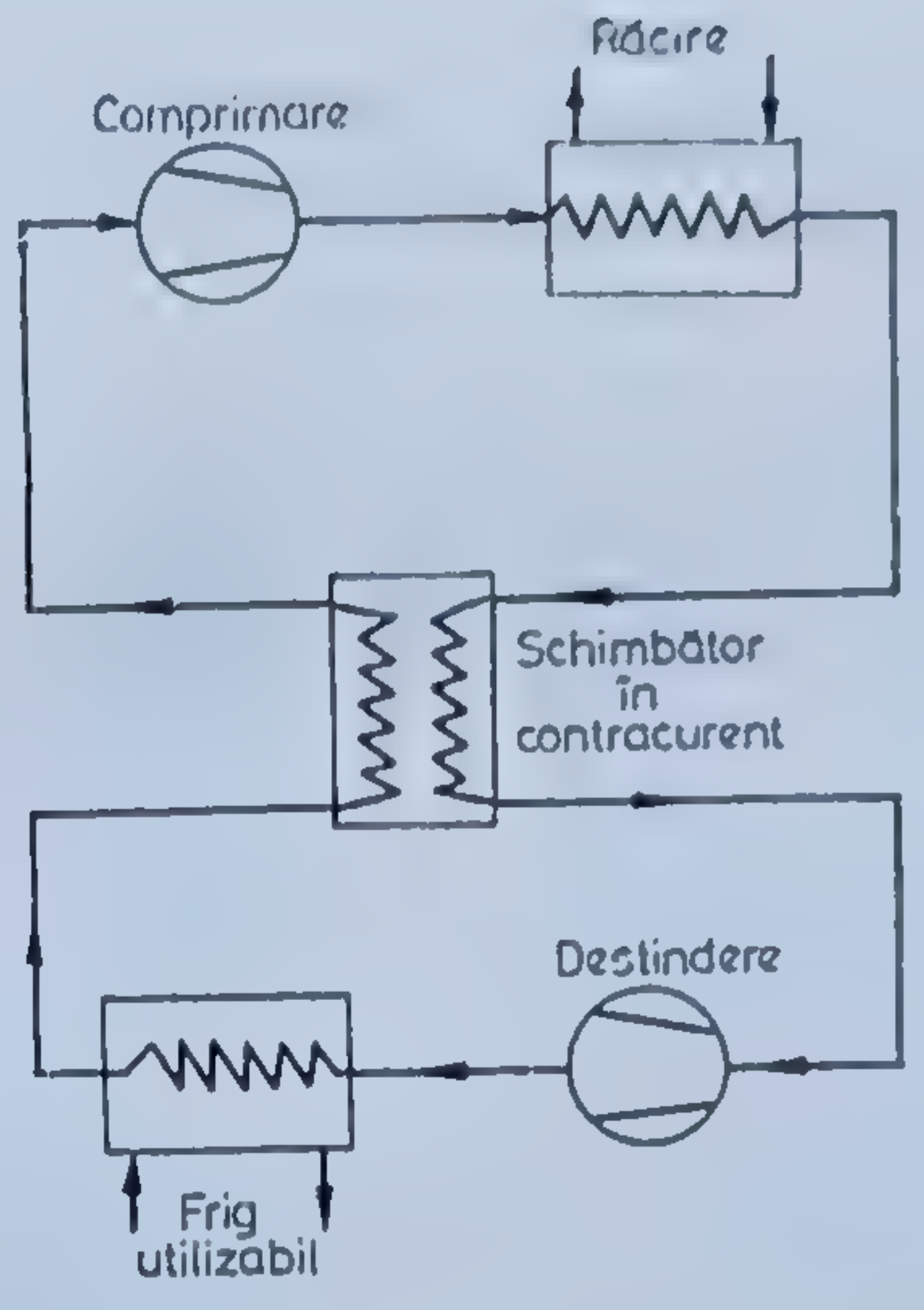

Răcire
Comprimare
Schimbător în contracurent
Destindere
Frig utilizabil

Fig. 9. Schița mașinii Claude.

*Procesele criogenice umede* utilizează ca agent de lucru chiar gazul ce trebuie lichefiat și care are punctul critic mult inferior temperaturii ambiante. Procedeul Linde, pe baza căruia C. von Linde a lichefiat pentru prima dată (1895) aerul, folosește laminarea gazelor (efectul Joule-Thomson). Ciclul Linde teoretic este prezentat în fig. 10. În fig. 11 este schițată o mașină Linde. Cu notațiile din aceste figuri, etapele procedeului sînt: (*1—2*) comprimare (teoretic, adiabată); (*2—3*) răcire izobară, mai întîi cu apă, apoi cu gaze reci; (*3—4*) laminare, în cursul căreia apare gazul lichefiat (punctul 4' din diagrama *10*). Punctul 4'' corespunde gazului ce nu-și schimbă starea de agregare; (*4''—1*) schimb termic cu gazele răcite în treapta (*2—3*).

Ciclul Claude umed este o variantă a celui uscat, descris anterior. Instalația conține și o turbină detentoare în care gazul execută un lucru mecanic. Folosind notațiile din fig. 12, etapele procesului sînt: (*1—2*) comprimare și răcire; (*2—3*) răcire izobară într-un schimbător; (*3—4*) detentă politropă (însoțită de răcire) și producere de lucru mecanic în detentor; (*3—5—6*) răcire izobară în două trepte; (*6—7*) destindere izentalpică (laminare). Punctul 7' corespunde gazului lichefiat, iar punctul 7'' gazelor nelichefiate, reci, care reintră în circuit; (*7''—4—1*) încălzire în schimbătoarele de căldură ale instalației (răcind

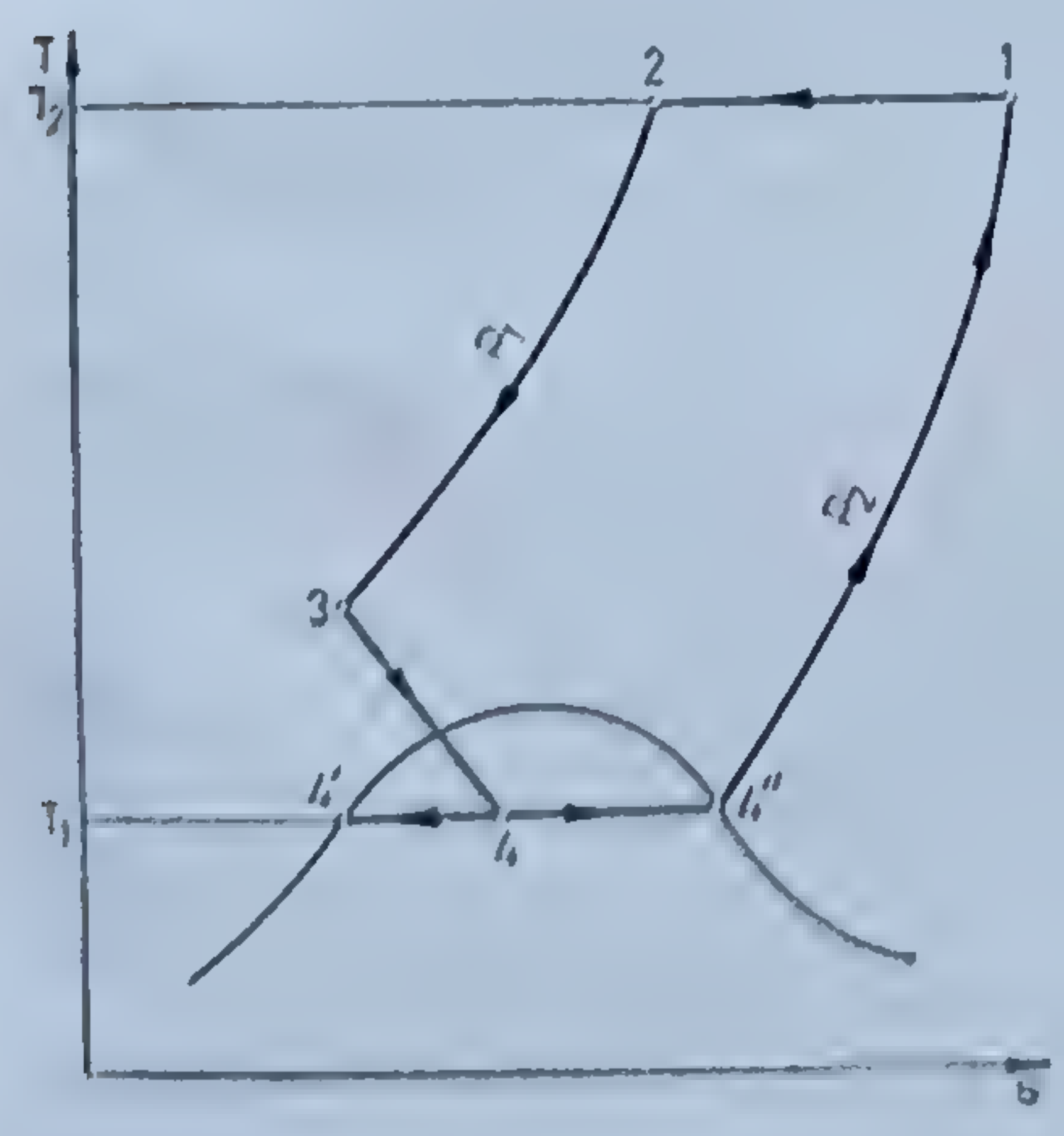


Fig. 10. Ciclul Linde cu o treaptă de laminare.

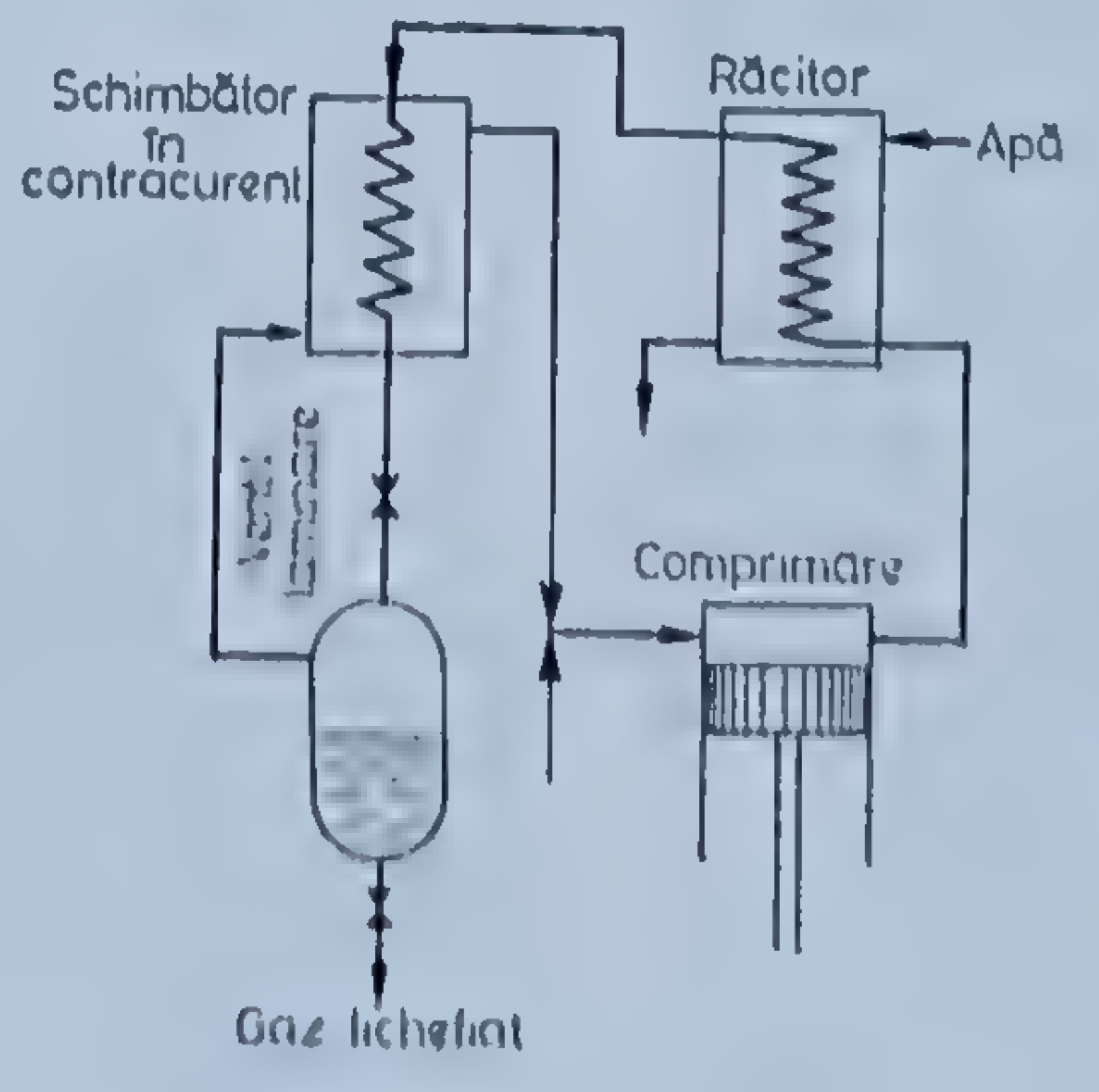

Schimbător în contracurent
Răcitor
Apă
Ventil laminare
Comprimare
Gaz lichefiat

Fig. 11. Schița mașinii Linde pentru lichefierea gazelor.

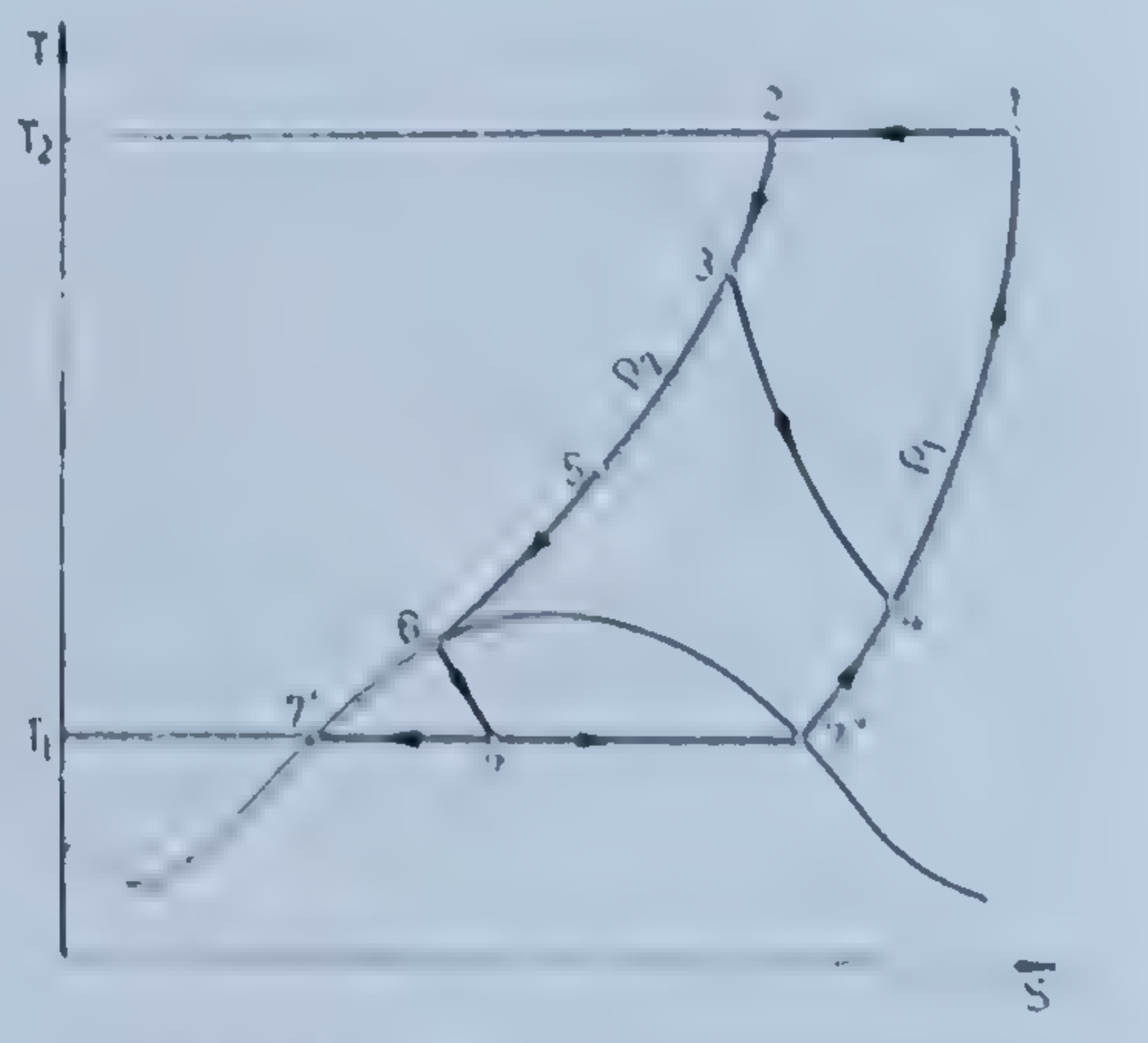


Fig. 12. Ciclul Claude umed.

gazul pe traseul *2—3—5—6*). Au fost realizate variante ale ciclului Claude umed care lucrează la presiuni coborîte (cca 8 bar în procedeul Kapița) sau cu detentoare ce lucrează la temperaturi mai ridicate (procedeul Heyland).

Pentru definirea și caracterizarea parametrilor instalațiilor criogenice (eficiențe, capacitate frigorifică etc.) v. și *răcire*.

### Echipamente criogenice

*Schimbătoarele de căldură* sînt, în majoritatea cazurilor, elemente principale atît pentru realizarea, cît și pentru utilizarea temperaturilor criogenice. Sînt folosite aparate cu contact direct al fluidelor, cît și aparate cu suprafață de contact. Acestea din urmă pot fi *recuperatoare* (cele două spații despărțite de suprafața de schimb sînt rezervate acelorași fluide) sau *regeneratoare* (aparatele sînt parcurse succesiv, periodic, de fluide diferite). Recuperatoarele lucrează în regim staționar (flux termic constant ca mărime, direcție și sens). Regeneratoarele operează în regim tranzitoriu. În afara schimbătoarelor multitubulare sau tip ,,țeavă în țeavă'' (v. *Schimbător de căldură*), o eficiență ridicată au demonstrat aparatele de tipul schimbătorului Collins (fig. 13). El este alcătuit din 2—3 secțiuni inelare, realizate între tuburi coaxiale. Spațiile inelare sînt divizate de spirale metalice. Suprafața de schimb termic crește considerabil, ceea ce compensează valorile de obicei scăzute ale diferențelor de temperatură la care are loc schimbul termic. Schimbătoarele cu plăci nervurate sînt aparate compacte, de mici dimensiuni. Un $m^3$ de aparat poate prezenta o suprafață de schimb de 1 500—2 000 $m^2$. În construcții mai complexe s-au atins chiar 8 000 $m^2$. Elementele nervurate înmagazinează căldură sau frig pe care le cedează apoi fluidului ce le străbate. Regeneratoarele de acest tip au fost mai întîi folosite în metalurgie. În tehnologia temperaturilor coborîte, utilizarea lor a început în 1930. O schiță a unui sistem de două regeneratoare folosite în fabricile de oxigen este prezentată în fig. 14. Funcționarea lor este următoarea: în timp ce prin regeneratorul *II* circulă aer cald obținut de la comprimare (aer care se răcește în contact cu umplutura rece), prin regeneratorul *I* circulă azot sau oxigen rece, pregătind umplutura pentru perioada de suflare caldă. După un ciclu de 3—9 min, circulația fluidelor este comutată automat și rolul regeneratoarelor se inversează. Temperatura aerului cald scade în acest fel de la 25°C la —160...—170°C, separîndu-se umiditatea, dioxidul de carbon și alte impurități condensabile la aceste temperaturi. Pe perioada de suflare rece, azotul sau oxigenul circulat curăță și interstițiile umpluturii. Pe lîngă avantajele certe ale acestor schimbătoare, ele prezintă și cîteva inconveniente: amestecarea inevitabilă a fluidelor în momentul inversării fluxurilor, căldura specifică redusă a umpluturii nervurate, la temperaturi coborîte (la care căldura specifică a gazelor nu se modifică sensibil).

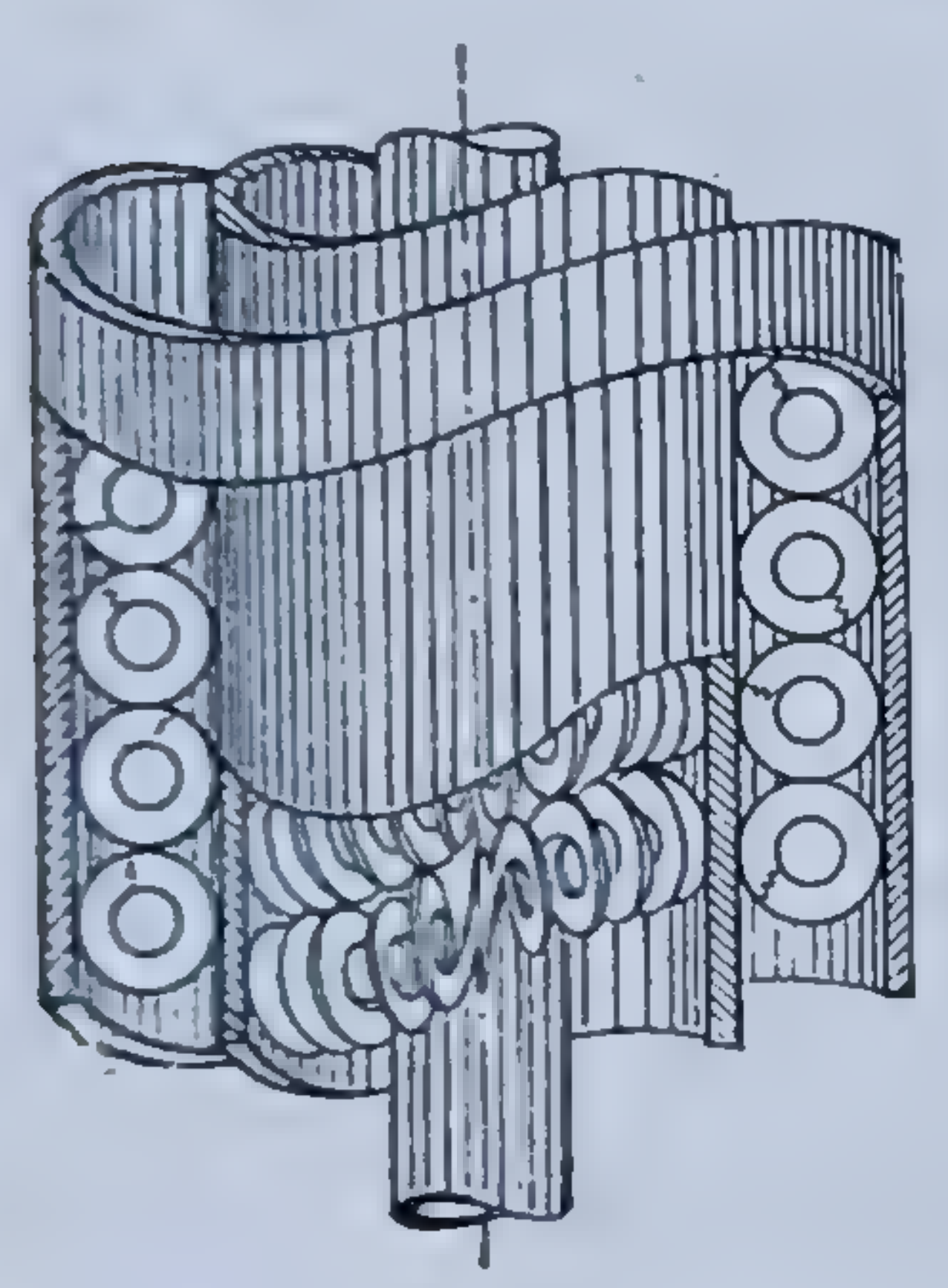


Fig. 13. Structura unui element al schimbătorului de căldură Collins.

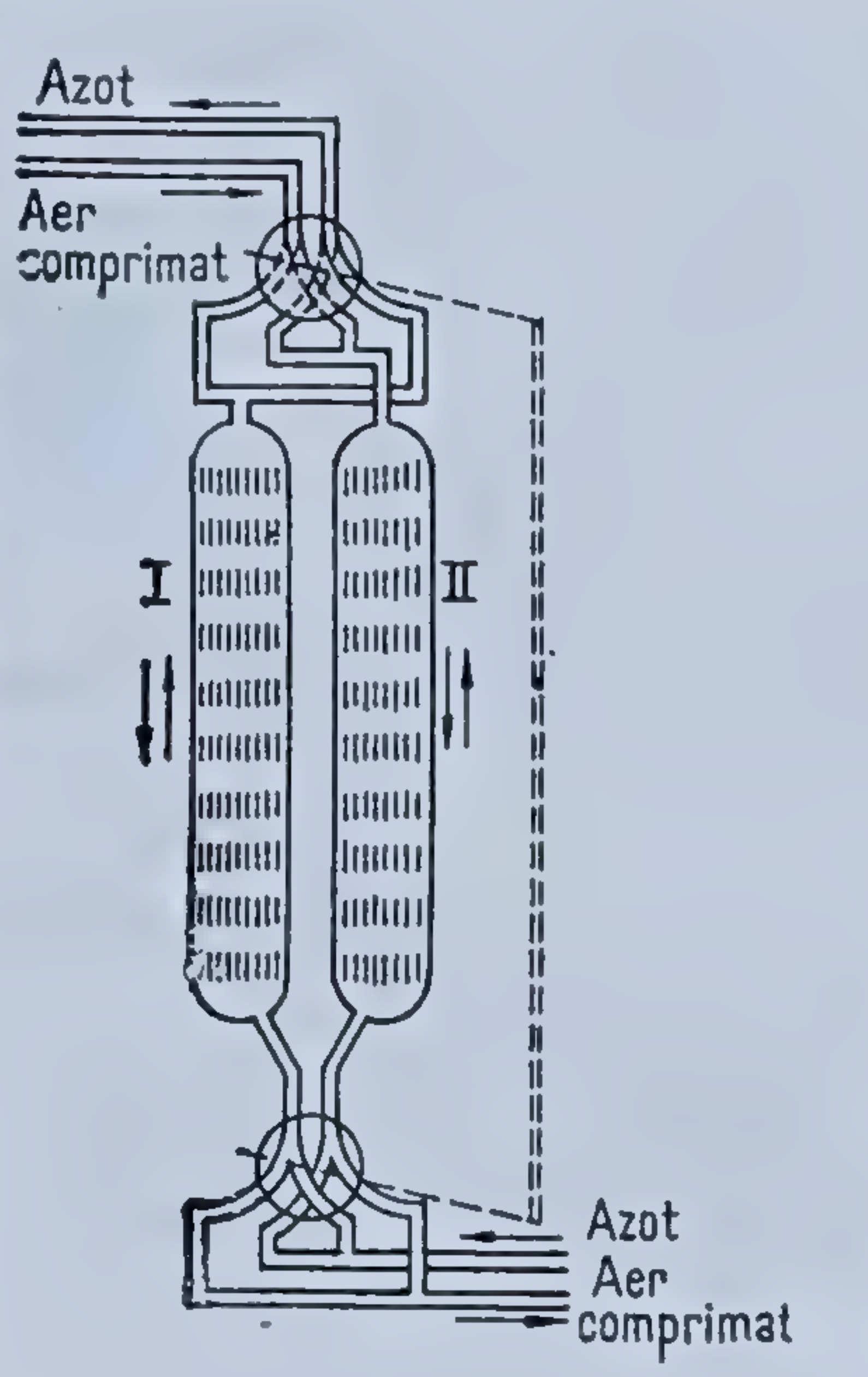


Fig. 14. Regeneratoare și funcționarea lor.

*Mașinile detentoare* sînt echipamente în care fluidele își reduc temperatura ca urmare a lucrului mecanic efectuat. În c. sînt folosite detentoare cu piston, turbine, cu roți dințate, cu una sau mai multe trepte. Din punct de vedere criogenic, particularitățile acestor mașini țin de presiunile ridicate (cca 180—200 bar, pentru detentoarele cu piston) și temperaturile scăzute la care funcționează (dificultăți de ungere, etanșare, necesitatea reducerii frecărilor care, prin căldura produsă reduc efectul termic al detentei gazelor). Turbodetentoarele realizate în ultimii ani prezintă performanțe deosebite: (turații pînă la 200 000 rot/min, viteze mari de admisie a gazelor, domeniu larg de presiuni în care pot lucra (maximum 160—180 bar). În fig. 15 este prezentat un turbodetentor (Kapița) în care lucrul mecanic este rezultatul destinderii gazului în spațiul delimitat de paletele atașate unui rotor. Turbodetentoare de mici dimensiuni (microturbodetentoare) pot atinge și depăși 700 000 rot/min, la diametre ale rotorului de cca 5 mm (în mașini criogenice cu heliu).

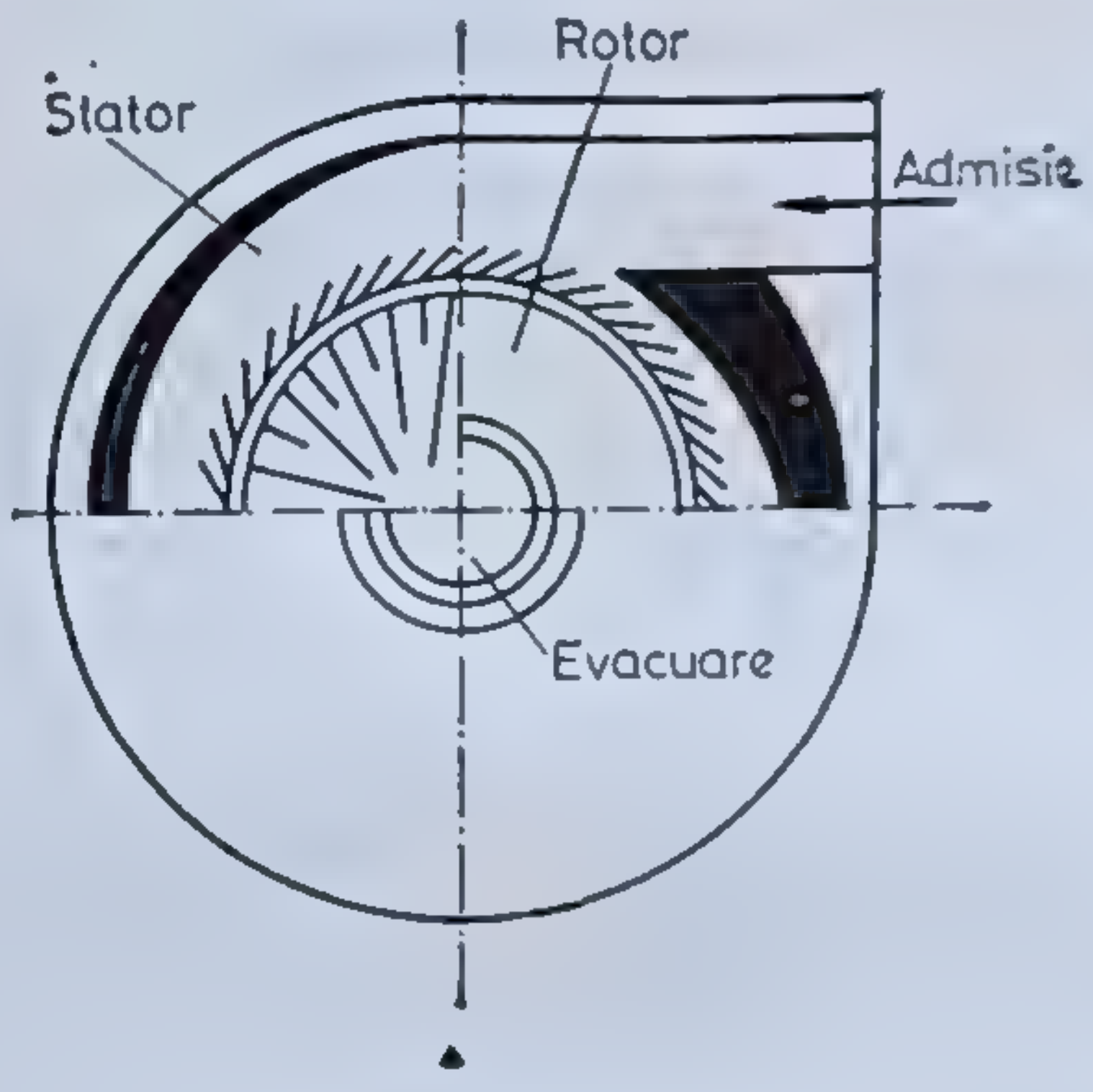


Fig. 15. Turbodetentorul Kapița.

**Materiale de construcție pentru domeniul criogenic.** Modificările importante în proprietățile mecanice, electrice și termice ale substanțelor sub acțiunea temperaturilor joase fac ca multe din materialele metalice sau nemetalice de construcție să nu poată fi folosite în c. Oțelurile carbon obișnuite pierd din ductilitate și rezistență la șoc la temperaturi sub —60°C. Aliate cu nichel, oțelurile pot fi folosite, pînă la cca —100°C, în construcția instalațiilor de lichefiere a etenei. În fabricile de gaze naturale lichefiate sînt folosite oțeluri cu 5% nichel (în domeniul de temperaturi de pînă la —160°C). Pentru utilajele necesare lichefierii aerului și obținerii azotului și oxigenului se folosesc oțeluri cu 9% nichel. Alte oțeluri aliate pentru echipamente criogenice conțin pe lîngă nichel, mangan și molibden. Aliajele neferoase pe bază de cupru (bronzuri, alame), aluminiu, zinc, staniu, nichel, plumb își găsesc și ele utilizări în c. Pentru izolarea termică a instalațiilor criogenice v. *Izolație termică*. De menționat și calitățile deosebite cerute armăturilor, etanșărilor, lubrifianților, izolatorilor electrici pentru domeniul criogenic. Anumite materiale plastice, deși au bune proprietăți izolante, nu pot fi folosite, de exemplu, în instalațiile de obținere a oxigenului din cauza pericolului de explozie.

### Aplicații practice în domeniul criogenic

*Producerea de aer lichid*. Lichefierea aerului și separarea componenților săi prin distilare se realizează în fabrici ce ating capacități de 75 t/h. În acest fel rezultă, pe lîngă azot și oxigen, și gaze rare (v. *Aer*).

*Purificarea hidrogenului* prezintă importanță industrială pentru tehnologii de mare tonaj cum sînt reacțiile de dezalchilare pentru producerea benzenului, din toluen sau xileni, hidrogenarea benzinelor de piroliză. Principalul component ce trebuie îndepărtat din hidrogen este metanul (produs din reacția de dezalchilare și prezent în hidrogenul recirculat). Se folosește efectul Joule-Thomson într-o instalație de tipul celei prezentate în fig. 16. Gazele impure sînt răcite și parțial condensate într-un schimbător cu multiplu rol funcțional, cu ajutorul fracției lichefiate și a hidrogenului purificat rece. Un separator de faze produce hidrogen gazos (cca 90%) și o fracție lichefiată care, prin contact termic cu gazele impure revine la temperatura ambiantă. Construcția instalației este simplă, nu necesită utilaje în mișcare (compresoare) și nici nu recurge la vreun agent de lucru.

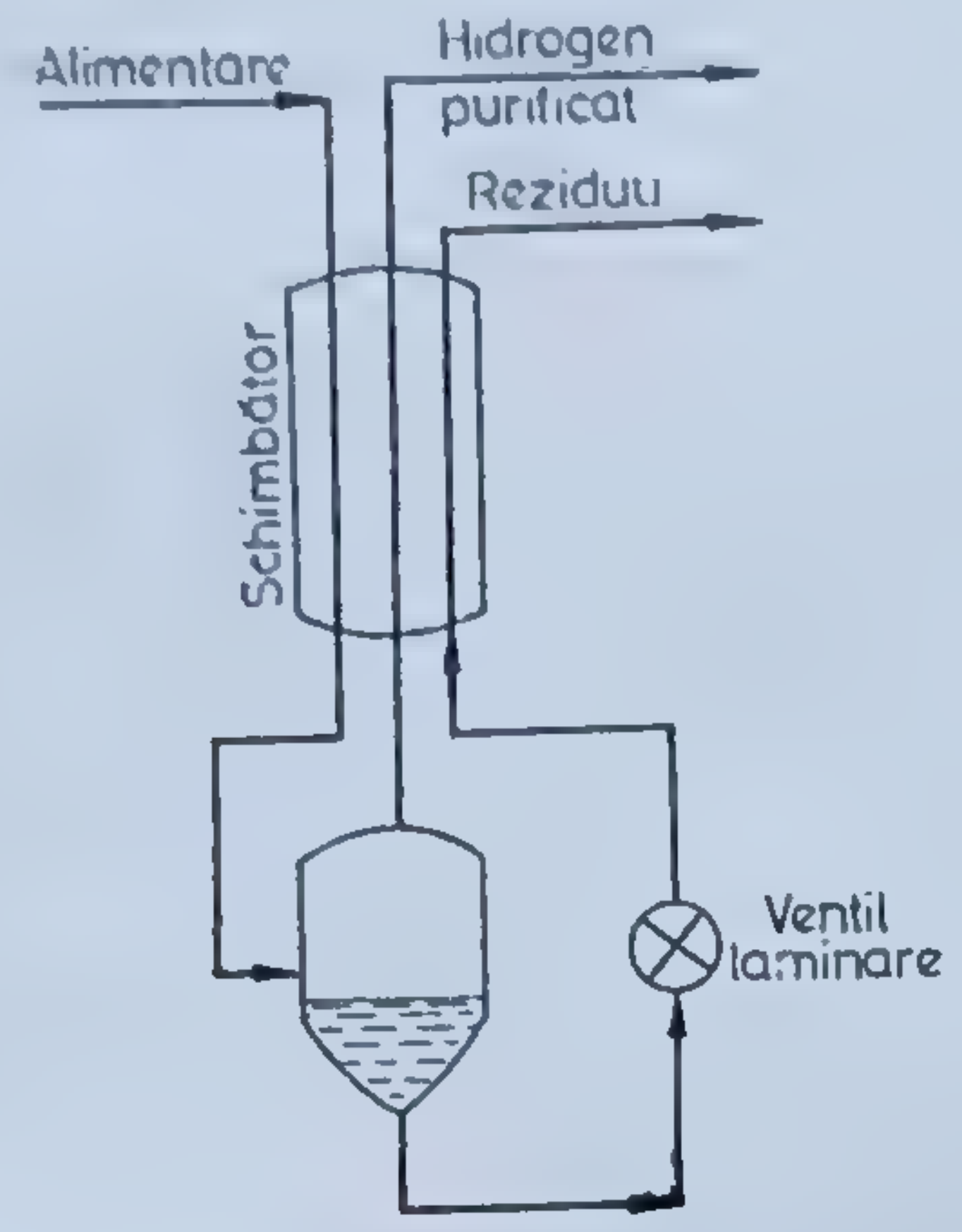


Fig. 16. Purificarea hidrogenului.

*Separarea izotopilor hidrogenului* are ca scop principal separarea deuteriului utilizat pentru obținerea apei grele, necesare funcționării reactoarelor nucleare. Separarea deuteriului se bazează pe diferențele între presiunile sale de vapori și cele ale izotopului ușor, ceea ce permite distilarea amestecurilor la presiune atmosferică, la temperaturi de cca 20 K. În fig. 17 este prezentată o instalație de distilare a hidrogenului. Hidrogenul este purificat și lichefiat prin răcire cu amoniac, apoi cu azot lichid și, în sfîrșit, prin răcire într-o serie de schimbătoare recuperatoare. Impuritățile conținute în gazul alimentat se rețin prin solidificare și adsorbție. Refluxul coloanei de distilare provine dintr-un circuit separat de răcire. Condensarea hidrogenului are loc în blazul coloanei; una din instalațiile industriale are o coloană de 1 050 mm diametru și 77 talere cu clopote. Produsul conține cca 4,5% deuteriu. Alte construcții elimină circuitele de prerăcire cu azot lichid, folosind răcirea prin producerea de lucru mecanic în turbine detentoare.

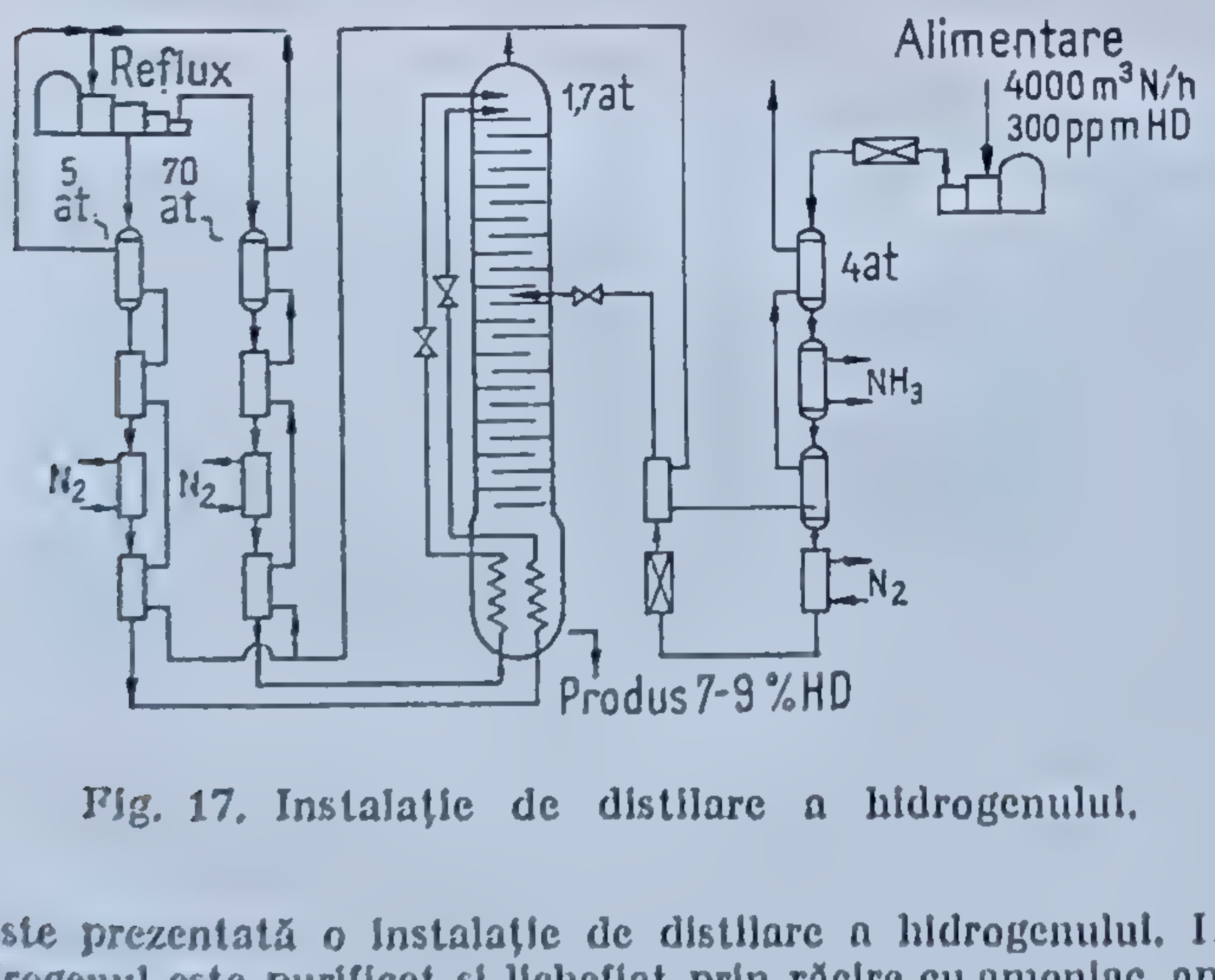


Fig. 17. Instalație de distilare a hidrogenului.

*Lichefierea gazelor naturale* are ca scop crearea unor rezerve pentru perioadele de vîrf de consum (zilnic sau sezonier), precum și reducerea volumului utilajelor și a cheltuielilor de transport. Ca procedee de lichefiere se folosesc atît efectul Joule-Thomson (în mai multe trepte), cît și răcirea prin efectuare de lucru mecanic. Gazele sînt mai întîi comprimate la 70 bar, apoi răcite la 155 K și laminate. Produsul necondensat reintră în circuit.

*În industria amoniacului,* procesele criogenice sînt folosite pentru recuperarea hidrogenului, argonului, metanului, amoniacului din gazele reziduale. Se reține mai întîi amoniacul pe site moleculare, iar gazele rămase sînt apoi răcite și parțial condensate la cca 85 K. Fracția condensată este bogată în $N_2$, Ar, $CH_4$ și poate fi eventual utilizată drept combustibil. Gazele necondensate conțin cu precădere hidrogen și sînt returnate la sinteza $NH_3$.

*Recuperarea fracției $C_2$* din gazele produse în rafinării sau în procese petrochimice se face în instalații de tipul celei descrise anterior (fig. 16) pentru purificarea hidrogenului. Fracția $C_1-C_2$, în amestec cu hidrogen, se alimentează într-un schimbător unde, prin răcire, se obține un produs cu un conținut ridicat de $H_2$, o fracție constînd, în special, din metan (folosită drept combustibil) și amestecul etan-etenă recuperat.

*Prelucrarea deșeurilor de la centralele nucleare* prin procedee criogenice urmărește reducerea cantităților de izotopi radioactivi (îndeosebi $^{85}$Kr) eliminați în atmosferă. Gazele reziduale se depozitează, după lichefiere (ocupînd un spațiu redus), un timp suficient de lung pentru ca radioactivitatea lor să scadă sub un prag admisibil.

*Aplicații în biologie, biochimie, medicină.* Temperaturile criogenice încetinesc desfășurarea proceselor biologice. Preparate monocelulare, țesuturi, sînge pot fi păstrate timp îndelungat și își recapătă nealterate proprietățile, odată cu revenirea temperaturii la valori normale. Ca mediu de răcire și conservare se folosește frecvent azotul lichid. Tehnici chirurgicale moderne folosesc temperaturi coborîte pentru împiedicarea sîngerărilor și pentru efectul lor anestezic. Înghețarea apei în celule, însoțită de creșterea corespunzătoare de volum, este folosită în distrugerea unor tumori. În asemenea aplicații, ca și în domenii cum sînt fizica nucleară, electronica, optica, laserii, senzori de radiație infraroșie, sînt utilizate *instalații microcriogenice.* Cele mai răspîndite sînt mașinile criogenice cu laminarea gazelor, dar se realizează și dispozitive ce lucrează cu producere de lucru mecanic. Folosind una sau mai multe trepte criogenice în ansambluri compacte (aparate de dimensiuni centimetrice), se ating temperaturi din domeniul 4,2—80 K. Partea principală a acestor echipamente o constituie schimbătorul de căldură ce permite contactul termic între agentul criogenic și țesutul anatomic, preparatul biologic sau dispozitivul electronic. Un asemenea schimbător, avînd grosimea sub 10 mm, este prezentat în fig. 18. Diametrul sondei palpatoare este de 0,8 mm.

*Criostate.* Obținerea temperaturilor foarte coborîte (de exemplu, prin demagnetizare) și menținerea acestor temperaturi în spații închise, în scopuri tehnice sau științifice, se realizează în instalații numite criostate. Aparatul din fig. 19 funcționează cu $^3$He lichid, care se evaporă la presiune subatmosferică. Este utilizat în scopuri experimentale (determinarea proprietăților termice și electrice ale substanțelor, reacții nucleare etc.). Într-o primă treaptă, criostatul este răcit la 77 K, după care se aspiră gazul din spațiul dintre baia de azot și baia de heliu lichid. Se toarnă He II în baia de heliu provocînd răcirea acesteia și a plăcii de cupru solidară cu o țeavă, de asemenea din cupru, la 9 K. Se aspiră apoi heliul II prin țeava de cupru, temperatura acesteia scăzînd la 1—1,2 K. Se introduce apoi heliu I care prin evaporare permite coborîrea temperaturii la cca 0,3 K.

*Notații:*

$S$, $s$ — entropie, J $K^{-1}$ respectiv $JK^{-1} kg^{-1}$;
$T$ — temperatura absolută, K;
$p$ — presiune, Pa;

$\alpha_h$ — coeficient Joule-Thomson, K $Pa^{-1}$;
$a, b$ — constante în ecuaţia Van der Waals;
$R$ — constanta gazelor;
$v$ — volum specific, $m^3kg^{-1}$;
$\pi, \tau$ — presiune şi temperatură reduse;
$c_p$ — căldură specifică, J $kg^{-1}$ $K^{-1}$;
$Q$ — cantitate de căldură, J sau kcal;
$r$ — căldura latentă de vaporizare, J $kg^{-1}$;
$M$ — masa molară;
$H$ — cîmpul magnetic exterior;
$C$ — constanta Curie;
$M$ — moment magnetic rezultant al substanţei, pe unitatea de volum;
$h$ — entalpie, J $kg^{-1}$;
$p$ — puterea consumată pentru funcţionarea instalaţiei criogenice, kW;
$Q^*$ — puterea instalaţiei criogenice, kW;
$T_s, T_0$ — limitele superioară şi inferioară ale unui ciclu criogenic, K.

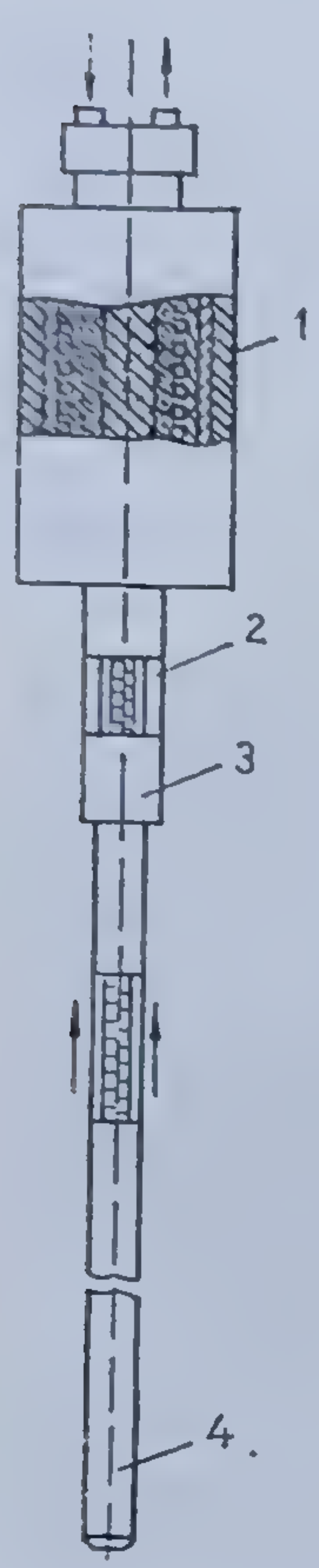


Fig. 18. Microschimbător de căldură: *1* — schimbător; *2* — izolaţie; *3* — colector de fluid criogenic; *4* — sondă palpatoare.

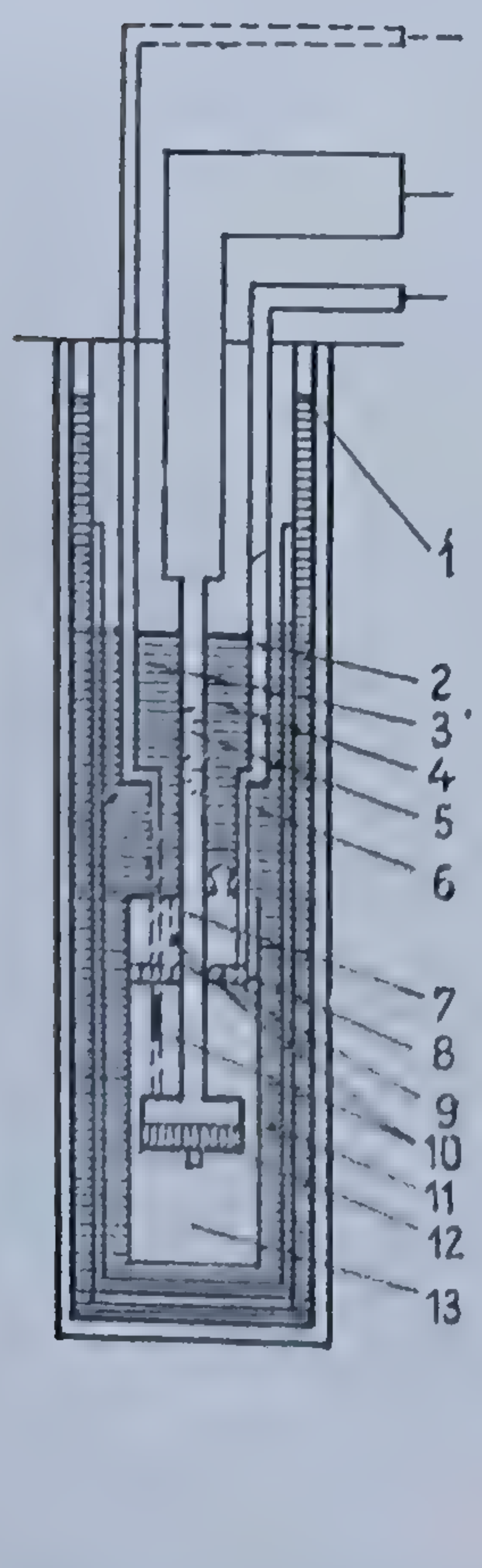


Fig. 19. Criostat cu heliu lichid: *1* — azot lichid; *2* — heliu lichid; *3* — tub pentru introducerea heliului; *4* — tub pentru aspirarea heliului-3; *5* — ecrane; *6* — tub de aspiraţie a heliului-4; *7* — tub pentru introducerea heliului-4; *8* — ţeavă spirală de cupru; *9* — placă de cupru; *10* — ventil pentru laminare; *11* — cameră cu vid; *12* — colector de heliu-3; *13* — spaţiu experimental.

*Bibl.:* Vance, R. W. şi Duke, W. M., *Applied Cryogenics Engineering,* Wiley, New York, 1962; Balla, D. şi Deutsch, P. V., *Introducere în fizica temperaturilor joase,* Ed. Academiei R. S. România, 1970; Stamatescu, C. şi alţii, *Criogenie tehnică*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1982.

**CRIOLIT,** $Na_3AlF_6$, masa mol. 211,93, hexafluoroaluminat de sodiu. Cristalizează în sistem monoclinic, clasa prismatică, formează mase compacte; incolor, alb, mai frecvent colorat în alb-cenuşiu, gălbui sau roşietic, mai rar negru. Este translucid, nu prezintă clivaj, spărtură neregulată, luciu sticlos, densitate 2—3, casant, p.t. 1011°C, *d* 2,95—3,0. Conţine 12,8% Al, 32,8% Na şi 54,4% F. La încălzire moderată prezintă fluorescenţă. Se topeşte uşor, chiar în flacăra unei lumînări colorînd-o în roşu-gălbui şi dă o globulă transparentă, care prin răcire se transformă într-un email alb. Prin calcinare îndelungată la flacăra unui suflător, pe cărbune, lasă o crustă de oxid de aluminiu care, prin tratare cu o soluţie de azotat de cobalt, dă o culoare albastră. Încălzit în tub de sticlă, dă reacţia fluorului. Se dizolvă complet în acid sulfuric concentrat. În natură se întîlneşte în pegmatite, unde s-a format din soluţiile reziduale îmbogăţite în fluor. Zăcăminte importante se găsesc în Groenlanda şi sudul Uralului. Se prepară, industrial, prin tratarea soluţiei apoase de acid fluorhidric cu hidroxid de aluminiu şi carbonat de sodiu:

$$2\ Al(OH)_3 + 12\ HF + 3\ Na_2CO_3 =$$

$$= 2\ Na_3AlF_6 + 9\ H_2O + 3\ CO_2$$

Reacţia se produce într-un rezervor de plumb, prevăzut cu un agitator şi o ţeavă de plumb, pentru a fi alimentat cu abur viu, şi cu conducte laterale, pentru scurgerea lichidului. După ce se încarcă rezervorul cu soluţie de acid fluorhidric pur 10—12%, se încălzeşte cu abur la 50...70°C şi se adaugă hidroxid de aluminiu. În urma procesului de dizolvare, temperatura masei de reacţie scade la 20...30°C. După dizolvarea hidroxidului de aluminiu, se introduce în rezervor carbonat de sodiu, astfel încît soluţia finală să aibă aciditatea 2,1—2,2 g/l, pentru a evita transformarea $Na_2SiF_6$ din amestec în NaF şi $SiO_2$ şi pentru a împiedica precipitarea impurităţilor de fier sub formă de $Fe(OH)_3$. Se decantează terciul de c. obţinut, iar soluţia mamă se aruncă. După spălare cu apă caldă într-un filtru cu vid, cu tobe, terciul de c., ce conţine 40—45% umiditate, se usucă într-un aparat de uscare cu tobă de oţel, cu încălzire exterioară, la temperaturi cuprinse între 400 şi 450°C. Solubilitatea în apă a c. proaspăt precipitat, la 16°C, este 0,35%. C. se mai obţine şi prin topirea fluorurii de sodiu cu sulfat de aluminiu:

$$Al_2(SO_4)_3 + 12\ NaF = 2\ Na_3AlF_6 + 3\ Na_2SO_4$$

sau pe baza reacţiilor dintre fluorura de aluminiu cu fluorura de sodiu sau cu amestec de fluorură de amoniu şi azotat de sodiu:

$$AlF_3 + 3\ NaF = Na_3AlF_6$$

$$AlF_3 + 3\ NH_4F + 3\ NaNO_3 = Na_3AlF_6 + 3\ NH_4NO_3$$

C. este folosit în metalurgia aluminiului, în fabricarea sticlei alb-lăptoase, a emailurilor pentru vasele de oțel etc. În cazul obținerii aluminiului pe cale electrolitică, c. joacă rolul de solvent și transportor al oxidului de aluminiu, precum și de fondant, deoarece împreună cu fluorura de calciu permite să se obțină o baie de electroliză cu p.t. ~ 950...980°C și densitate mai mică decît a aluminiului metalic, care se adună la fundul celulei de electroliză. În topitură, oxidul de aluminiu și cu c. formează un compus intermediar $Na[AlOF_2]$, conform reacției:

$$Na_3AlF_6 + Al_2O_3 \rightleftharpoons 3\,Na\,[AlOF_2]$$

Ulterior, în procesul de electroliză, c. se reformează rezultînd $NaAlF_4$, la anod, și NaF, la catod, care sînt de fapt produșii săi de disociere astfel că în procesul de electroliză se consumă numai $Al_2O_3$ în favoarea aluminiului metalic. În practica industrială, băile utilizate în electrometalurgia aluminiului, în majoritatea cazurilor, sînt de tip cuaternar cu 75—95% c., 1—10% alumină, 2—12% fluorură de aluminiu, 2—10% fluorură de calciu și raportul molar $NaF:AlF_3 = 2{,}2-2{,}85$. Consumul specific de c. pentru obținerea unei tone de aluminiu este de 15—25 kg (v. *Aluminiu*).

*Bibl.:* Betehtin, A. G., *Curs de mineralogie*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă); Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Pozin, M. E., *Tehnologia sărurilor minerale*, Ed. Tehnică, București, 1953 (trad. din limba rusă).

**CRIOSCOPIE,** categorie de metode fizico-chimice bazate pe determinarea depresiunii temperaturii de înghețare a unui solvent în prezența uneia sau mai multor substanțe dizolvate. Temperatura de înghețare (sau de topire) a unui compus este temperatura la care cristalele solide ale acestuia se află în echilibru cu faza lichidă sub presiunea proprie de vapori. Metodele crioscopice au la bază „legea crioscopică", formulată și denumită astfel de Raoult, în anul 1884. În anul 1887, van't Hoff a propus expresia pentru constanta crioscopică a solvenților, contribuind astfel la recunoașterea generală a legii crioscopice. Ecuația generală a c., pentru soluții ideale, neionice, este:

$$\ln N_1 = \int_{T_{0,1}}^{T} \frac{L_1}{RT^2}\,\mathrm{d}T \qquad (1)$$

în care, $N_1$ este fracțiunea molară a solventului, limitele de integrare $T_{0,1}$ și $T$ sînt temperaturile de înghețare ale solventului în stare pură și în soluție, $L_1$ — căldura molară de topire a solventului, $R$ — constanta universală a gazelor ideale. Într-o formă simplificată, ecuația crioscopică a soluțiilor ideale, de la soluții diluate pînă la concentrația eutecticului, are forma:

$$N_1 = Ke^{-L_1/RT} \qquad (2)$$

în care:

$$\ln K = \frac{L_1}{RT} \qquad (3)$$

Ecuația (2) reprezintă o dreaptă în coordonate $\lg N_1 - 1/T$. Panta dreptei este egală cu $L_1/4{,}58$ (dacă $L$ este exprimată în $cal \cdot mol^{-1}$) și este independentă de natura substanței dizolvate. Pentru soluții neideale, în solvenți neionici, ecuația crioscopică are forma:

$$\lim_{m \to 0} \frac{\Delta t}{m} = \lambda \qquad (4)$$

în care: $\Delta t = T - T_{1,0}$ este depresiunea temperaturii de înghețare a solventului, $m$ — molalitatea soluției (număr de moli de substanță dizolvată la 1 000 g solvent), iar λ — constanta crioscopică a solventului, dată de relația:

$$\lambda = \frac{R T_{1,0}^2 M_1}{1000\,L} \qquad (5)$$

în care $M_1$ este masa moleculară a solventului. Ecuația (4) este legea crioscopică a lui Raoult. Din această ecuație rezultă necesitatea determinării depresiunii temperaturii de înghețare a solventului pentru soluții de concentrații diferite și extrapolarea valorii $\Delta T$ la diluție infinită. Constanta crioscopică poate fi calculată cu ajutorul relației (5). Pentru eliminarea erorilor legate de puritatea solventului și de tehnica experimentală, se recomandă însă determinarea constantei λ cu ajutorul unor substanțe de masă moleculară cunoscută. În tabelul 1 sînt prezentate temperaturile de înghețare (topire) și constantele crioscopice calculate pentru o serie de solvenți uzuali. Pentru electroliți apoși legea crioscopică a fost formulată de Arrhenius. Expresia pentru soluții diluate este:

$$\lim_{m \to 0} \frac{\Delta T}{m} = \nu\lambda \qquad (6)$$

în care ν este numărul total de ioni în molecula substanței dizolvate. Determinările crioscopice pot fi efectuate prin metode cinetice sau de echilibru, utilizînd aparate simple, dotate cu termometre diferențiale, sau instrumente moderne dotate cu termocuple sau termorezistențe, în care măsurarea temperaturii se poate efectua cu precizie, permițînd determinarea unor valori $\Delta T$ de ordinul a $(10^{-4})$°C. C. are utilizări multiple, studiile crioscopice permițînd determinarea entropiei și entalpiei de topire, a coeficienților osmotici, a coeficienților de activitate, a constantelor de hidroliză etc. Cu ajutorul metodelor crioscopice pot fi studiate fenomenele de solvatare și disociere, cristalele mixte și altele. Cea mai veche și mai cunoscută aplicație a c. este determinarea maselor moleculare. Pentru soluții neionice, relația dintre masa moleculară $M_2$ a substanței dizolvate și depresiunea punctului de înghețare a solventului este dată de ecuația:

$$\lim_{c \to 0} \frac{\Delta T}{c} = \frac{\lambda}{M_2} \qquad (7)$$

*Tabelul 1*

**Temperaturile de înghețare (topire) și constantele crioscopice ale unor solvenți uzuali**

| Solvent | Formula | $M(10^{-3}kg)$ | $T_t(°C)$ | $K_{calculat}\left(\frac{grad}{mol \cdot kg}\right)$ |
|---|---|---|---|---|
| Acetonă | $(CH_3)_2CO$ | 58,08 | 94,82 | 2,7 |
| Tetraclorură de carbon | $CCl_4$ | 153,84 | 22,96 | 28,2 |
| Apă | $H_2O$ | 18,00 | 0 | 1,858 |
| Benzen | $C_6H_6$ | 78,11 | 5,533 | 5,102 |
| Nitrobenzen | $C_6H_5NO_2$ | 123,11 | 5,720 | 6,87 |
| Ciclohexan | $C_6H_{12}$ | 84,16 | 6,554 | 21,00 |
| *p*-Dioxan | $(CH_2)_4O_2$ | 88,10 | 11,650 | 4,70 |
| *p*-Xilen | $C_6H_4(CH_3)_2$ | 106,16 | 13,200 | 4,15 |
| Ciclohexanol | $C_6H_{11}OH$ | 100,16 | 22,600 | 43,00 |
| *o*-Crezol | $CH_3C_6H_4OH$ | 108,13 | 30,000 | 6,06 |
| *p*-Crezol | $CH_3C_6H_4OH$ | 108,13 | 35,000 | 7,25 |
| Fenol | $C_6H_5OH$ | 94,11 | 40,950 | 6,60 |
| *p*-Diclorobenzen | $C_6H_4Cl_2$ | 147,01 | 56,000 | 7,05 |
| Naftalină | $C_{10}H_8$ | 128,16 | 80,220 | 6,96 |
| Fenantren | $C_{14}H_{10}$ | 178,22 | 100,000 | 11,37 |
| D-Camfor | $C_{10}H_{16}O$ | 152,23 | 177,7000 | 48,20 |

în care c este concentrația soluției, în g de substanță dizolvată la 1 000 g solvent. O altă aplicație a c. este calculul coeficientului osmotic și al presiunii osmotice pe baza depresiunii temperaturii de înghețare a solventului în soluții diluate. Relația dintre coeficientul osmotic (φ) și Δ $T$ este :

$$\varphi = \frac{\Delta t/m}{\lambda}(1 + B\Delta t), \tag{8}$$

în care :

$$B = \frac{1}{T_{1,0}} - \frac{\Delta c}{2L_1} \tag{9}$$

iar Δc este diferența dintre căldurile specifice molare ale solventului în stare lichidă și solidă. Presiunea osmotică este, în acest caz :

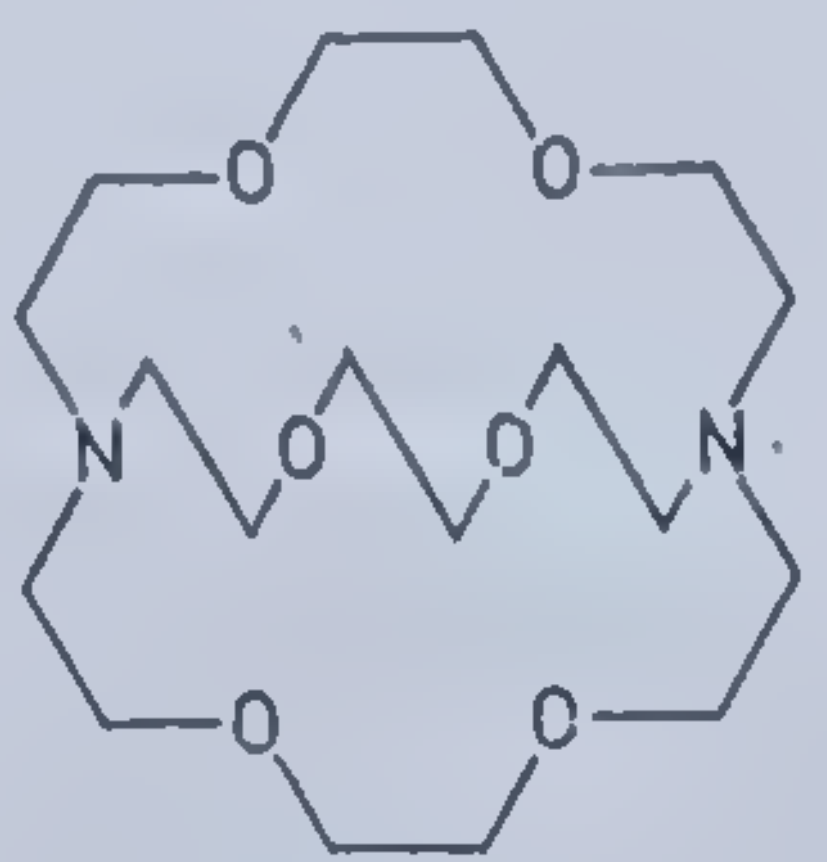
$$\pi = \frac{RTd}{1000\,\lambda}\Delta t(1 + B\Delta t) \tag{10}$$

în care $d$ este densitatea solventului. **C.** are, așa cum s-a arătat, aplicații diferite. Dezvoltările teoretice și instrumentale din ultimii ani au transformat **c.** într-o metodă importantă pentru studiile termodinamice.

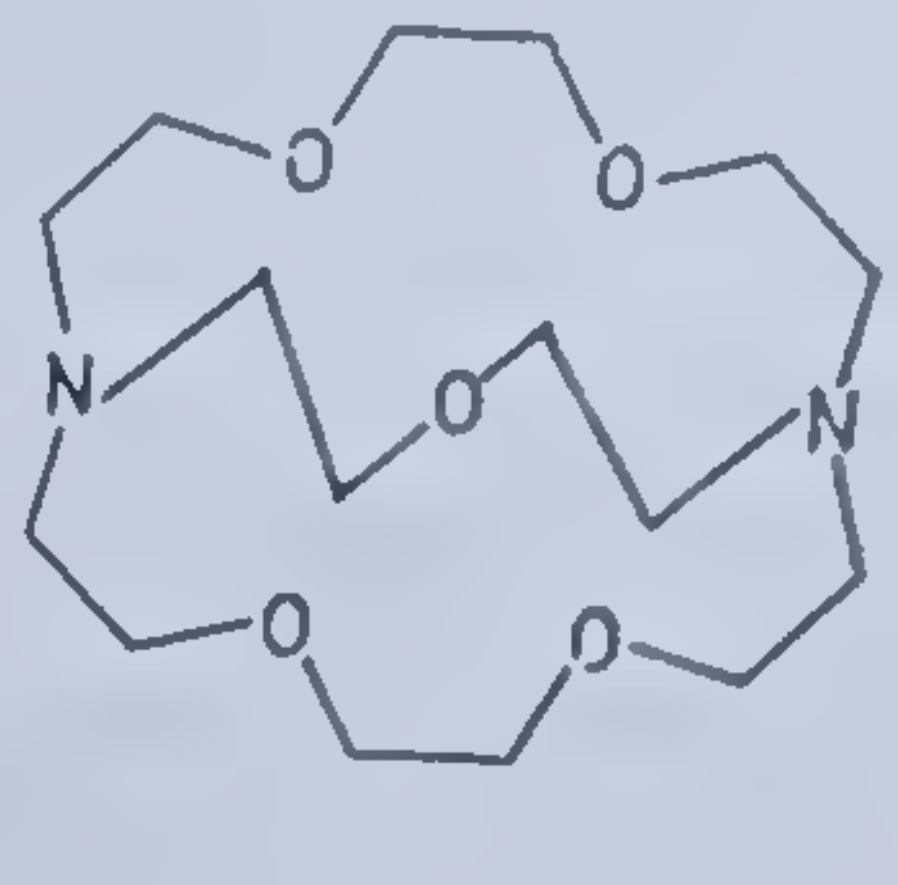
*Bibl.:* Doucet, Y., *Techniques modernes et applications de la cryométrie*, Dunod, Paris, 1959 ; Petit, G., *La cryométrie a haute température et ses applications*, Masson et Cie Éditeurs, Paris, 1965 ; Bikales, N. M., *Characterization of Polymers*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971 ; Morawetz, H., *Macromolecules in Solution*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1975 ; Doucet, Y., in *Experimental Thermodynamics*, vol. II, Editor, Le Neindre, B. și Vodar, B., Butterworths, London, 1975.

**CRIOSTAT** v. **CRIOGENIE**

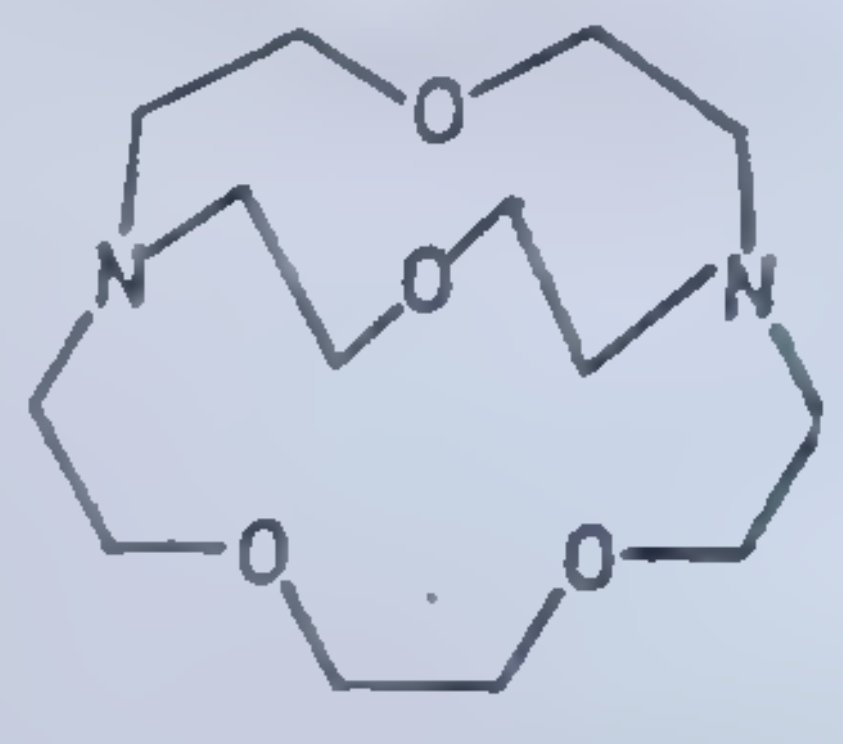
**CRIPTAND,** clasă de aminoeteri macropoliciclici conținînd lanțuri polieterice legate prin atomi de azot cap-de-punte. Compușii au fost preparați prima dată de Lehn și colaboratorii, în 1969. Deoarece asemenea compuși au cavități tridimensionale care pot include un cation metalic cu dimensiuni convenabile formînd un complex de incluziune au căpătat denumirea de *criptanzi* ; complecșii corespunzători se numesc *criptați*. În funcție de numărul de macrocicluri, compușii se clasifică în [2]-, [3]-, [4]-**c.**, cifra indicînd numărul de macrocicluri. Structurile schematice ale diverselor tipuri de **c.** sînt prezentate în fig. 1 pentru a evidenția cavitățile tridimensionale în care se pot acomoda cationii cu dimensiuni convenabile. [3]-**C.** sferic poate include și anioni. Deoarece numele sistematic conform regulilor IUPAC este lung și greoi, denumirea **c.** se face după un cod simplificator, indicîndu-se prin cifre numărul de atomi de oxigen din fiecare lanț. Ca exemple se prezintă trei [2]-**c.** Denumirea sistematică a compusului C222 (**1**) este 4,7,13,16,21, 24-hexaoxa-1,10-diazabiciclo[8.8.8]hexacosan ; C221 (**2**) se numește 4,7,13,16,21-pentaoxa-1,10-diazabiciclo[8.8.5] tricosan, iar C211 (**3**), 4,7,13,18-tetraoxa-1,10-diazabiciclo[8.5.5] eicosan :



1



2



3

**C.** sînt compuși lichizi uleioși sau solizi cristalini, incolori, solubili în apă și în solvenții organici uzuali. Solubilitatea lor este, în general, mai scăzută în eter etilic și eter de petrol. Compușii sînt sensibili la lumină, oxigen și dioxid de carbon. Sinteza **c.** este mai laborioasă decît sinteza eterilor coroană și de aceea au și aplicații mai limitate, fiind mai greu accesibili. În general, se aplică metoda ultradiluțiilor — pentru a putea realiza închiderile de ciclu și pentru a evita reacțiile de policondensare. **C.** C222 se prepară din 1,8-diamino-3,6-dioxaoctan și diclorură de triglicolil în soluție benzenică. Dilactona rezultată se reduce cu hidrură de litiu și aluminiu în soluție de tetrahidrofuran. O altă variantă pentru obținerea aminoeterului monociclic constă în tratarea trietilenglicolului α, ω-diclorurat cu tosilamidă. Al doilea ciclu se închide prin reacția cu o nouă moleculă de diclorură de triglicolil, iar dilactona rezultată se reduce cu diboran la un aduct bis-(boranamină) ; după hidroliza legăturilor B—N, **c.** transformat în diclorhidrat este trecut printr-o rășină schimbătoare de anioni pentru a pune în libertate baza liberă (fig. 1). În mod similar se prepară și **c.** C111 și C333. Tehnica ultradiluțiilor impune o amestecare treptată foarte lentă a reactanților (8 h), pentru a evita reacțiile paralele de policondensare, dar după Dye și colaboratorii (1973) reacția se poate face în mai puțin de un minut folosind tehnica amestecătoarelor cu curgere (*flow cell*). Moleculele **c.** și sărurile lor pot exista în trei configurații diferite : endo-endo (**4**), exo-endo (**5**) și exo-exo (**6**), în raport cu orientarea dubletului de electroni neparticipanți ai atomilor de azot spre interiorul sau

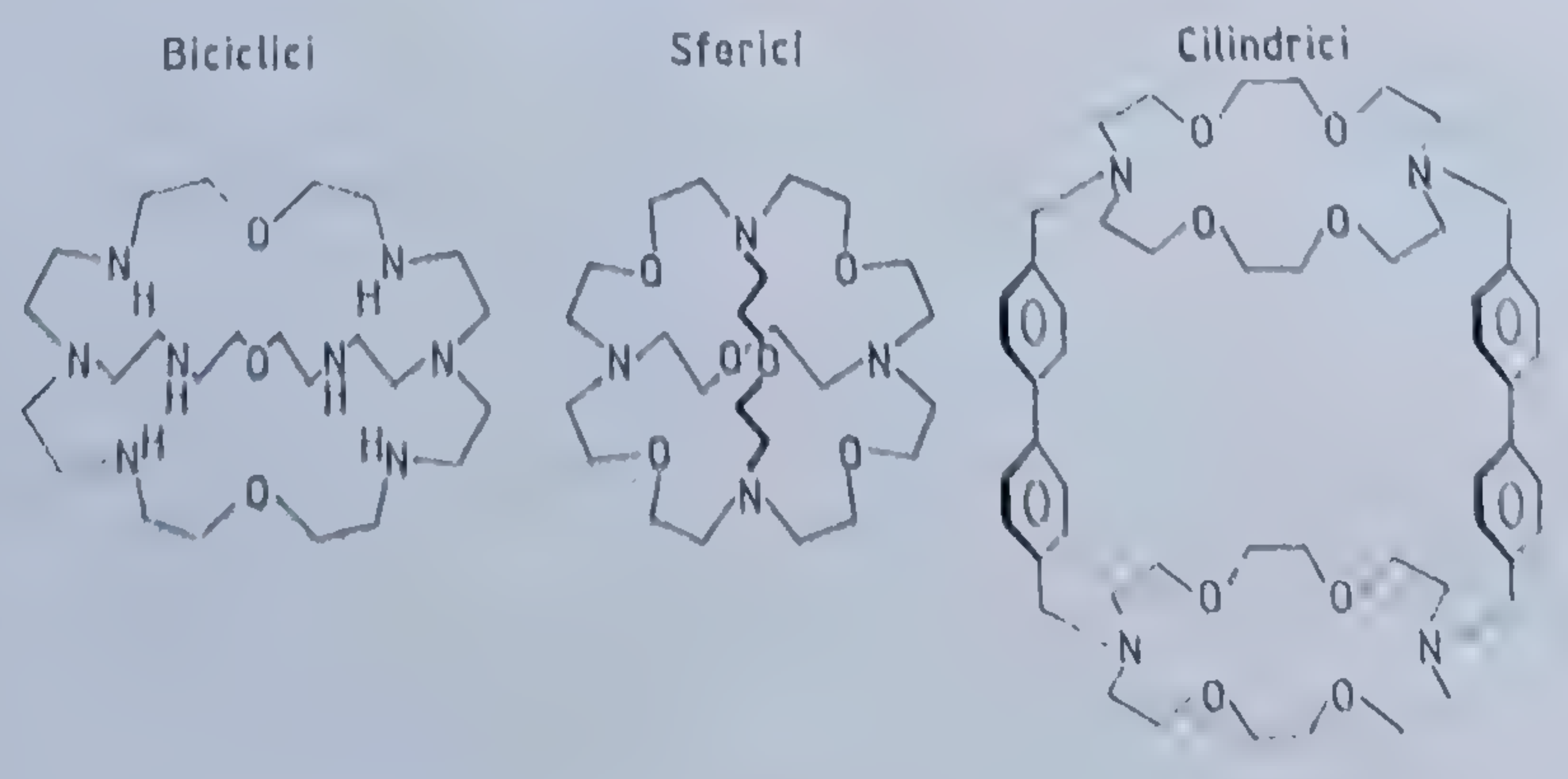
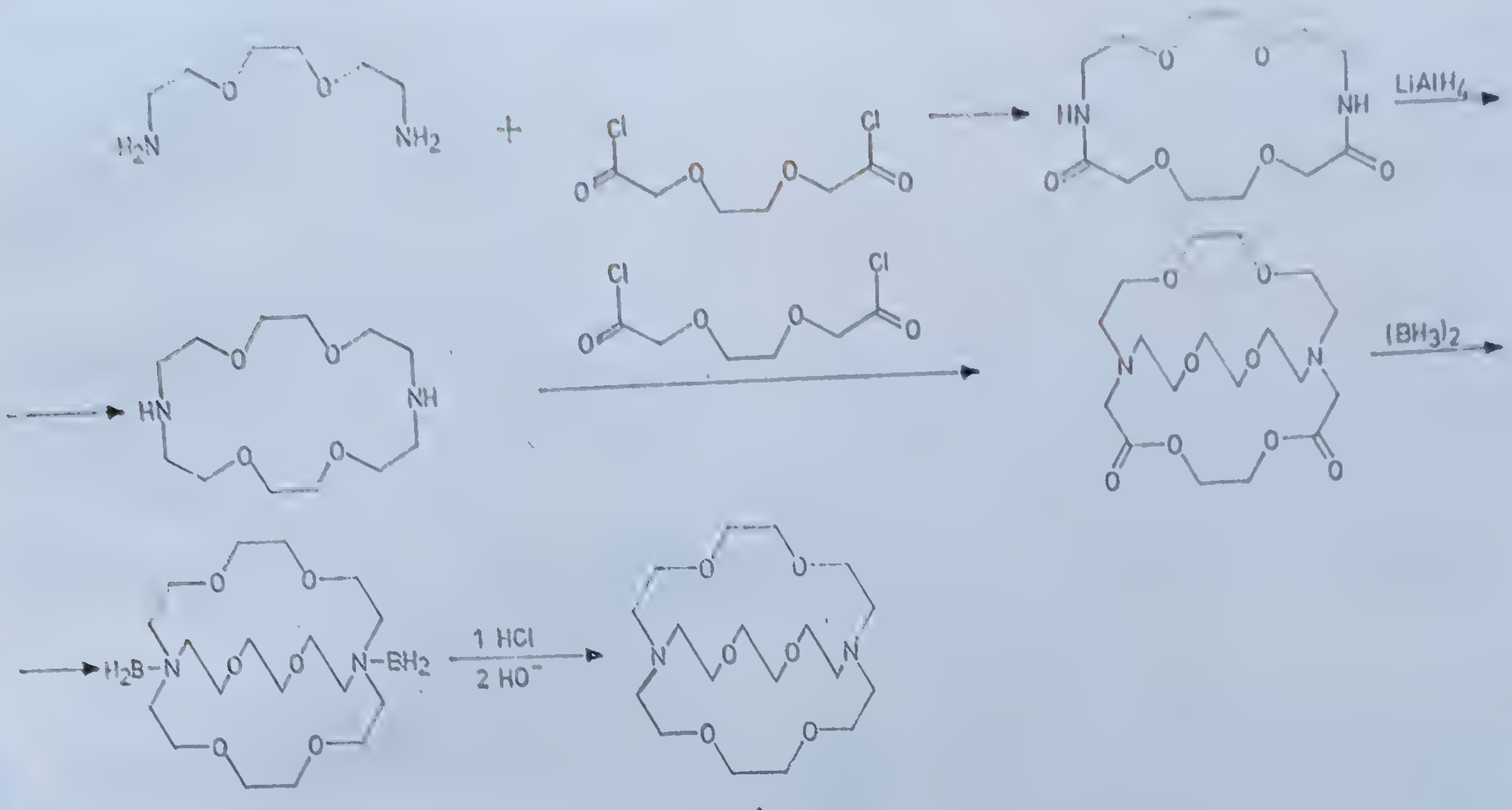


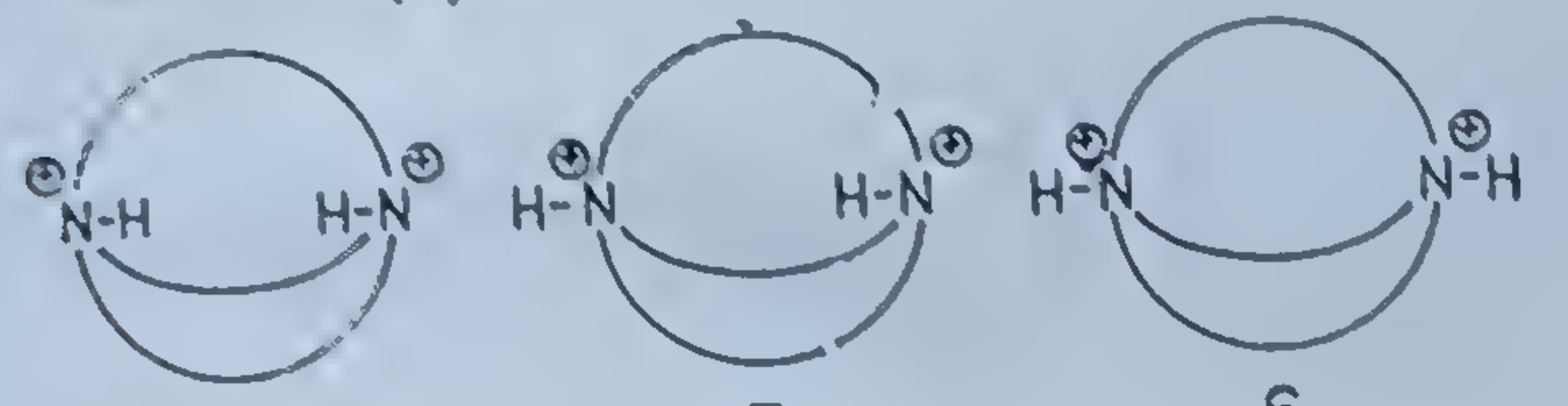
Fig. 1



1

Fig. 2.

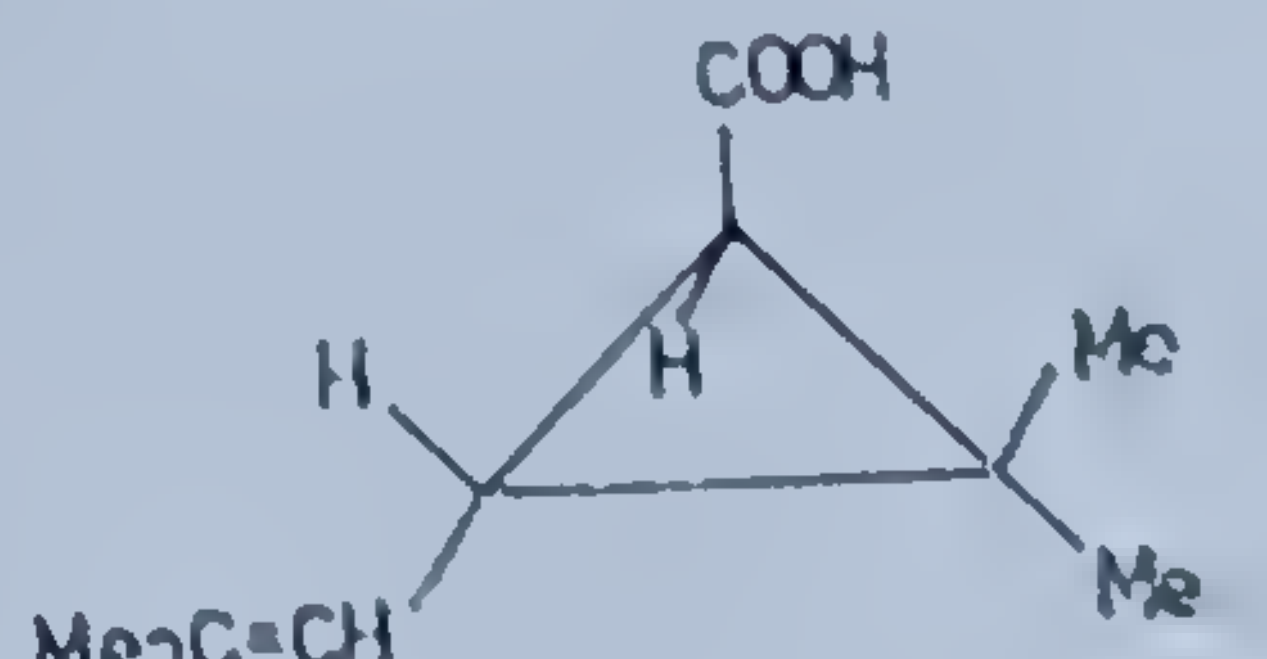
exteriorul ciclului. C., ca şi criptaţii, au în general configuraţia endo-endo (4):



4 5 6

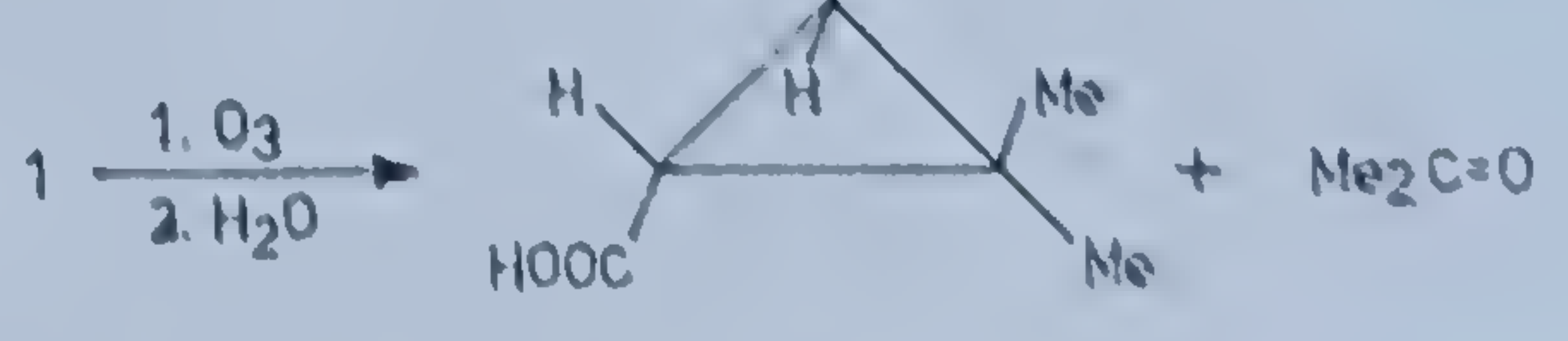
Datorită structurii lor tridimensionale, c. formează complecşi de incluziune cu diverşi cationi alcalini şi alcalino-pămîntoşi. Criptaţii rezultaţi sînt mai stabili decît complecşii similari ai eterilor coroană. Deoarece criptaţii sînt mai rigizi decît eterii coroană, ei sînt şi mai selectivi faţă de cationul pe care îl includ. Odată formaţi, criptaţii devin relativ puţin sensibili la acţiunea acizilor, bazelor sau a agenţilor reducători. Selectivitatea c. şi stabilitatea criptaţilor formaţi depind de dimensiunea cavităţii c. Cu cît raza cationului este mai apropiată de raza interstiţială a c., stabilitatea criptatului format este mai mare. C222 fixează cationi mai voluminoşi ($K^+$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$), C221 fixează în mod specific $Na^+$, iar C211 fixează $Li^+$. Capacitatea şi viteza de complexare a c. mai este dependentă şi de natura anionilor, de temperatură şi, în unele cazuri, de prezenţa urmelor de apă. C222 complexează sulfatul de bariu în soluţie apoasă, permanganatul de potasiu în soluţie benzenică şi tiocianatul de potasiu în soluţie cloroformică. Anionul respectiv devine în acest mod puternic activat deoarece se formează perechi de ioni separaţi de ligand ce potenţează în foarte mare măsură diverse reacţii nucleofile. Alte utilizări potenţiale ale c. sînt ca iniţiatori în procese de polimerizare anionică, în extracţia lichid-lichid, în construirea de electrozi ion-selectivi pentru studii analitice, ca substanţe model pentru studiul transportului cationilor în organism sau (în cantitate strict controlată) ca agenţi radioprotectori prin complexarea unor cationi radioactivi şi eliminarea acestora din organism. V. şi *Sferanzi, Speleanzi.*

**CRISANTEMIC, ACID** ~ (acid 2,2-dimetil-3-(2-metil-1-propenil)-ciclopropan-1-carboxilic), $C_{10}H_{16}O_2$, masa mol. 168,24; compusul prezintă izomeri geometrici şi optic

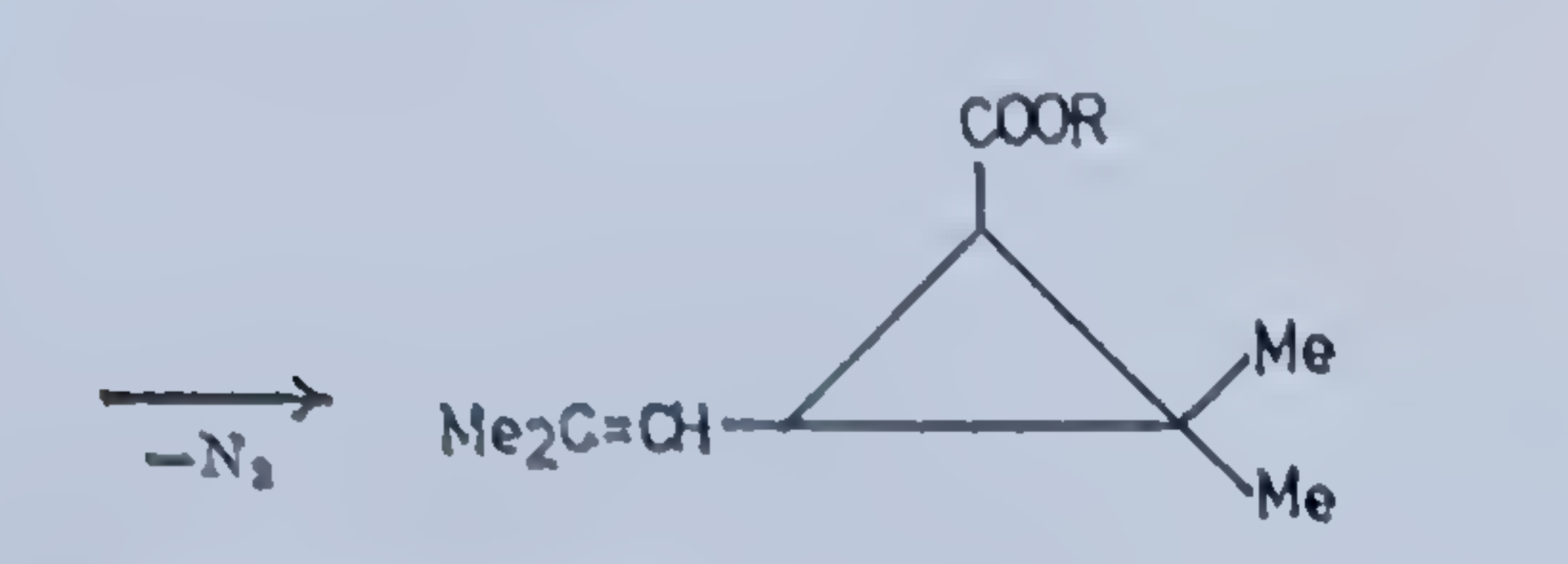


1

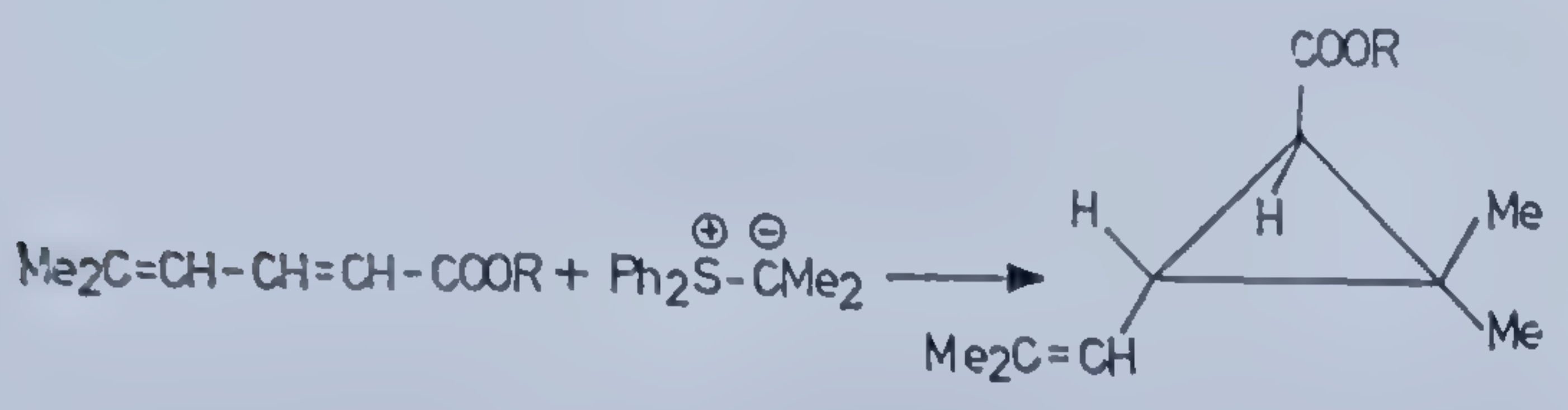
(±)-*cis*-C.a., cristale, p.t. 115...116°C (eter de petrol); (+)-*trans*-c.a. (1), prisme, p.t. 17...21°C, p.f. 135°C/12 mm Hg, greu solubil în apă, solubil în alcool etilic, eter etilic, acetonă, benzen, cloroform, $[\alpha]_D^{20}$ +20°. (+)-*trans*-C.a. a fost identificat alături de acidul piretric (monometilesterul acidului (+)-*trans*-crisantemdicarboxilic) în extractele insecticidelor de piretru, în care cei doi acizi se găsesc esterificaţi cu diverşi cetoalcooli: piretrolona, cinerolona şi iasmolona. Structura (+)-*trans*-c.a. a fost stabilită de Staudinger şi Ruzicka (1924) prin ozonoliză în care rezultă acid (−)-*trans*-caronic şi acetonă:



Prin sinteză rezultă, în general, un amestec de izomeri (±)-*cis*- şi (±)-*trans*. Interesant din punctul de vedere al acţiunii insecticide este doar izomerul (+)-*trans*. Una dintre metodele de sinteză care se aplică şi la scară industrială este condensarea esterului diazoacetic cu 2,5-dimetil-2,4-hexadiena şi din care rezultă un amestec de 70—75% ester (+)-*trans* şi 30—25% ester *cis*:


Me2C=CH-CH=CMe2 + N2CHCOOR
-N2
COOR
−N2
Me2C=CH
Me
Me

Dacă se foloseşte diazoacetat de *t*-butil se obţine stereoselectiv izomerul *trans*. O altă reacţie în care se formează stereospecific esterul *trans* (**2**) este condensarea esterului 5-metilsorbic, cu difenilsulfoniuizopropilidă:


Me2C=CH-CH=CH-COOR + Ph2S-CMe2
⊕ ⊖
COOR
H
H
Me
Me
Me2C=CH

**2**

Alte procedee se bazează pe condensarea Michael a esterului izopropilidenmalonic cu carbanionul generat prin tratarea izopentenil fenilsulfonei cu bromură de etilmagneziu. Reacţia are loc în prezenţă de clorură cuprică şi conduce la un amestec de (±)-*cis*- şi *trans*-c.a. În prezenţa bazelor are loc izomerizarea *cis*-c.a. la izomerul *trans:*

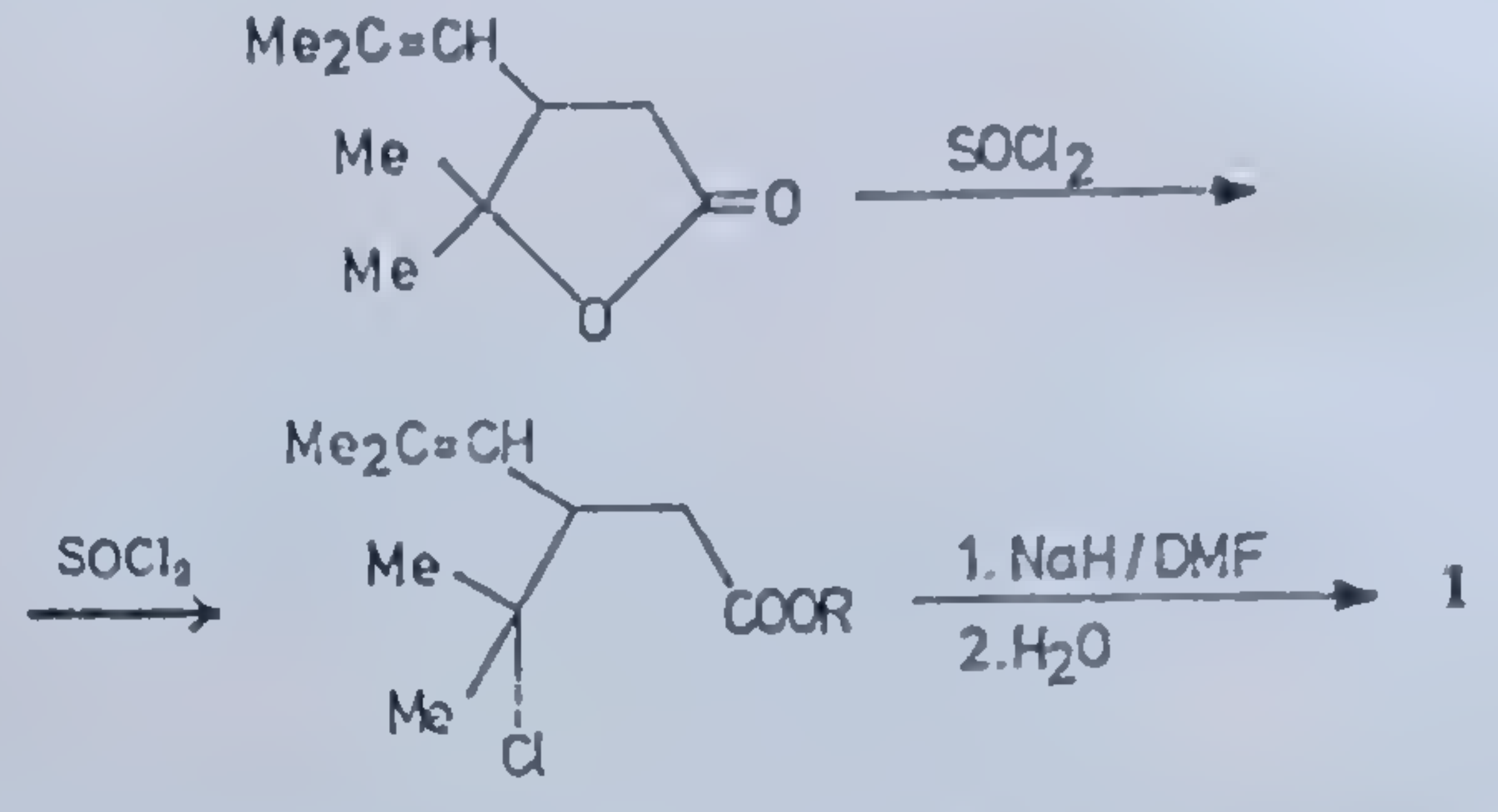
$$Me_2C = CH-CH_2SO_2Ph + EtMgBr \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{\substack{|\\ SO_2Ph}}{Me_2C=CH-CHMgBr} \xrightarrow[CuCl_2]{Me_2C=C(COOR)_2} \mathbf{1}$$

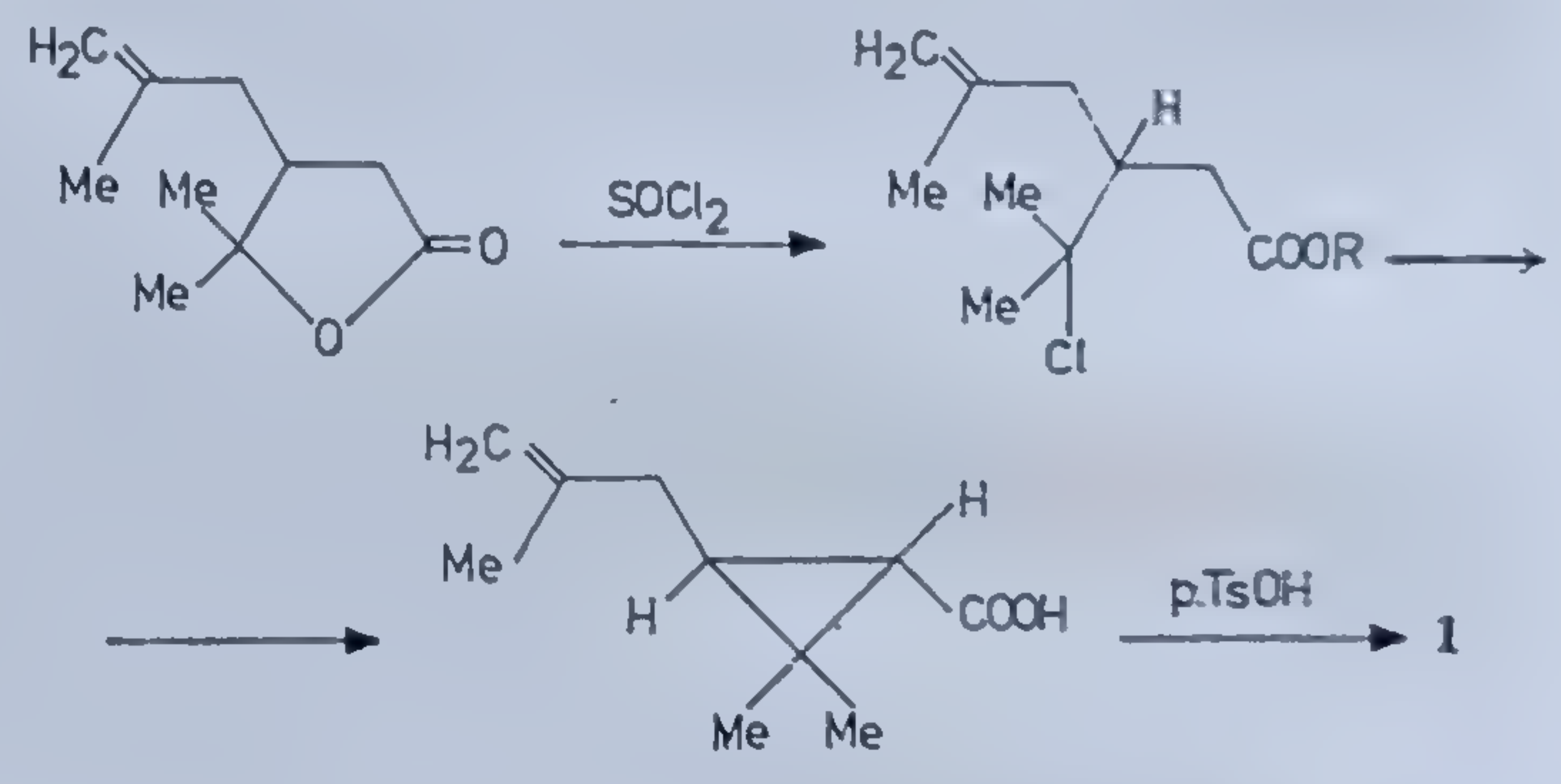
Ester *trans*-crisantemic rezultă şi prin condensarea izopentenil fenilsulfonei cu ester dimetilacrilic în prezenţă de metoxid de sodiu:

$$Me_2C=CH-CH_2SO_2Ph+Me_2C=CH-COOR \xrightarrow{MeONa} \mathbf{2}$$

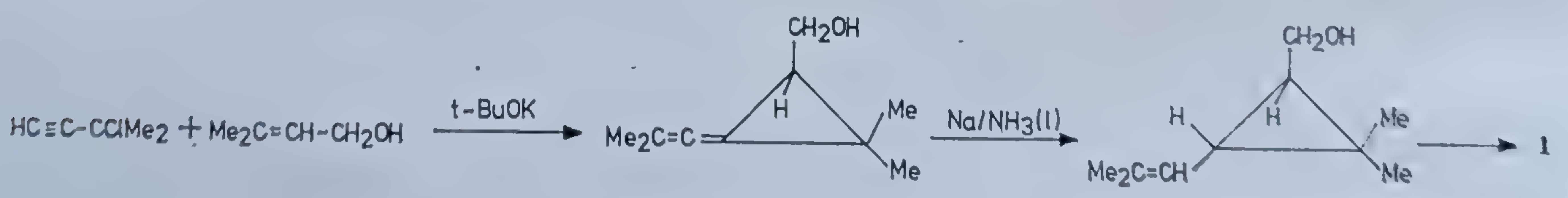
Un alt grup de metode de sinteză care conduce stereospecific la izomerul *trans* se bazează pe ciclizarea prin eliminare 1,3. Pirocina (lactona care rezultă la piroliza c.a.) se tratează cu clorură de tionil şi apoi cu hidrură de sodiu, rezultînd *trans*-c.a.:


Me2C=CH
Me
Me
O
=O
SOCl2
SOCl2
Me2C=CH
Me
Me
Cl
COOR
1. NaH/DMF
2. H2O
1

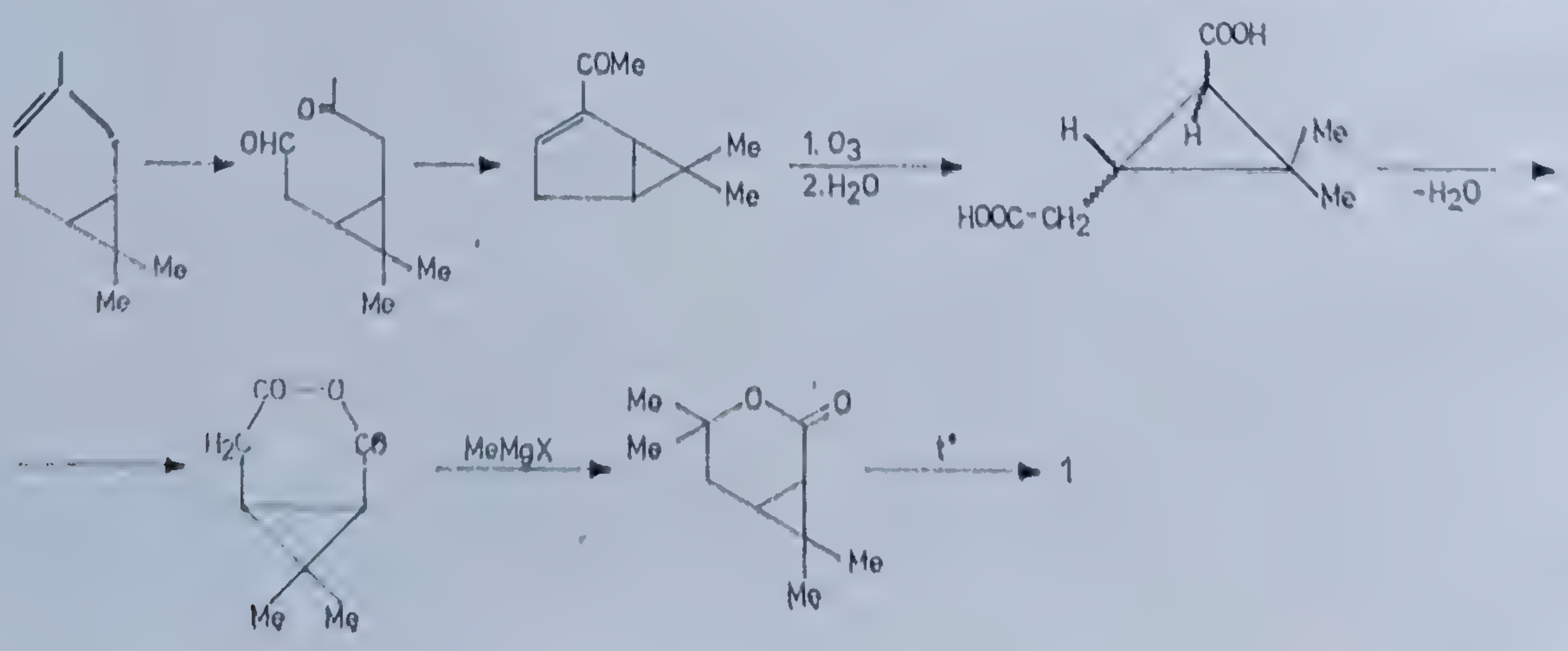
Prin reacţia analoagă cu izopirocina rezultă compusul izopropilidenciclopropanic care, în prezenţă de acid *p*-toluensulfonic, se izomerizează la *trans*-c.a.:


H2C
Me
Me
Me
O
=O
SOCl2
H2C
H
Me
Me
Me
Cl
COOR
H2C
Me
H
H
COOH
Me
Me
p.TsOH
1

O altă sinteză stereoselectivă a *trans*-c.a. pleacă de la 3-metil-3-clorobutină care se tratează cu alcool 3-metilcrotilic în prezenţă de *t*-butoxid de potasiu. Alena rezultată se tratează cu sodiu în amoniac lichid formînd alcoolul crisantemic care prin oxidare trece în *trans*-c.a.:


HC≡C-CClMe2 + Me2C=CH-CH2OH
t-BuOK
Me2C=C
CH2OH
H
Me
Me
Na/NH3(l)
CH2OH
H
H
Me
Me
Me2C=CH
1

Un amestec de acizi izomeri, *cis*- şi *trans*-c.a., se poate obţine din produsul natural (+)-$\Delta^3$-carena:


Me
Me
OHC
O
Me
Me
COMe
Me
Me
1. O3
2. H2O
COOH
H
H
Me
Me
HOOC-CH2
-H2O
CO—O
H2C
CO
Me
Me
MeMgX
Me
Me
O
O
Me
Me
t°
1

În vederea extinderii gamei de produse insecticide din clasa piretroizilor s-au preparat numeroşi esteri ai c.a. V. şi *Piretroizi*

**CRISOBERIL**, $BeAl_2O_4$, masa mol. 126,96 natural, aluminat de beriliu cristalizat în sistem rombic, clasa rombo-bipiramidală, cristale tabulare, uneori prismatice, scurte sau alungite, transparente, colorate în galben, galben-verzui, rareori verde-smaragd, iar la iluminare electrică de culoare roșie-violet. Luciu sticlos, gras în spărtură, duritate 8,5, casant, clivaj imperfect, spărtură concoidală. *d* 3,50–3,84. Conține 19,8% BeO, 80,2% $Al_2O_3$ și, întotdeauna, impurități de $Fe_2O_3$ 3,5–6%, uneori $TiO_2$3% și $Cr_2O_3$ 0,4%. Nu se topește în flacără, nu se dizolvă în acizi, dar se descompune prin topire cu KOH sau $KHSO_4$. Este răspîndit în filoane pegmatitice, localizate în granite, gnaisuri și șisturi micacee, în asociație cu topazul, cristalul de stîncă, granatul, turmalina etc. Uneori se întîlnește în aluviuni sub formă rotunjită. Varietăți nobile, frumos colorate și transparente, cum este *alexandritul*, de culoare verde ca smaragdul, sînt pietre prețioase. Zăcăminte de c. se găsesc în Brazilia, Peru, Ceylon, Madagascar, Norvegia, U.R.S.S. (Ural).

**CRISTALE**, corpuri omogene cu structură reticulară ce se prezintă sub formă de poliedre limitate de fețe plane, care se intersectează după muchii și colțuri. Forma c. se datorește dispunerii ordonate în spațiu a atomilor moleculelor sau a ionilor constituenți. Starea cristalină reprezintă starea de echilibru termodinamic a corpurilor solide. Una dintre consecințele dispunerii ordonate a materiei în c. este variabilitatea unora dintre proprietățile acestora după diferitele direcții ale spațiului, variabilitate ce poartă numele de anizotropie.

**Elemente de cristalografie.** Între numărul de fețe $F$, colțuri $C$ și muchii $M$ ale unui poliedru cristalin, există relația lui Descartes:

$$F + C = M + 2 \tag{1}$$

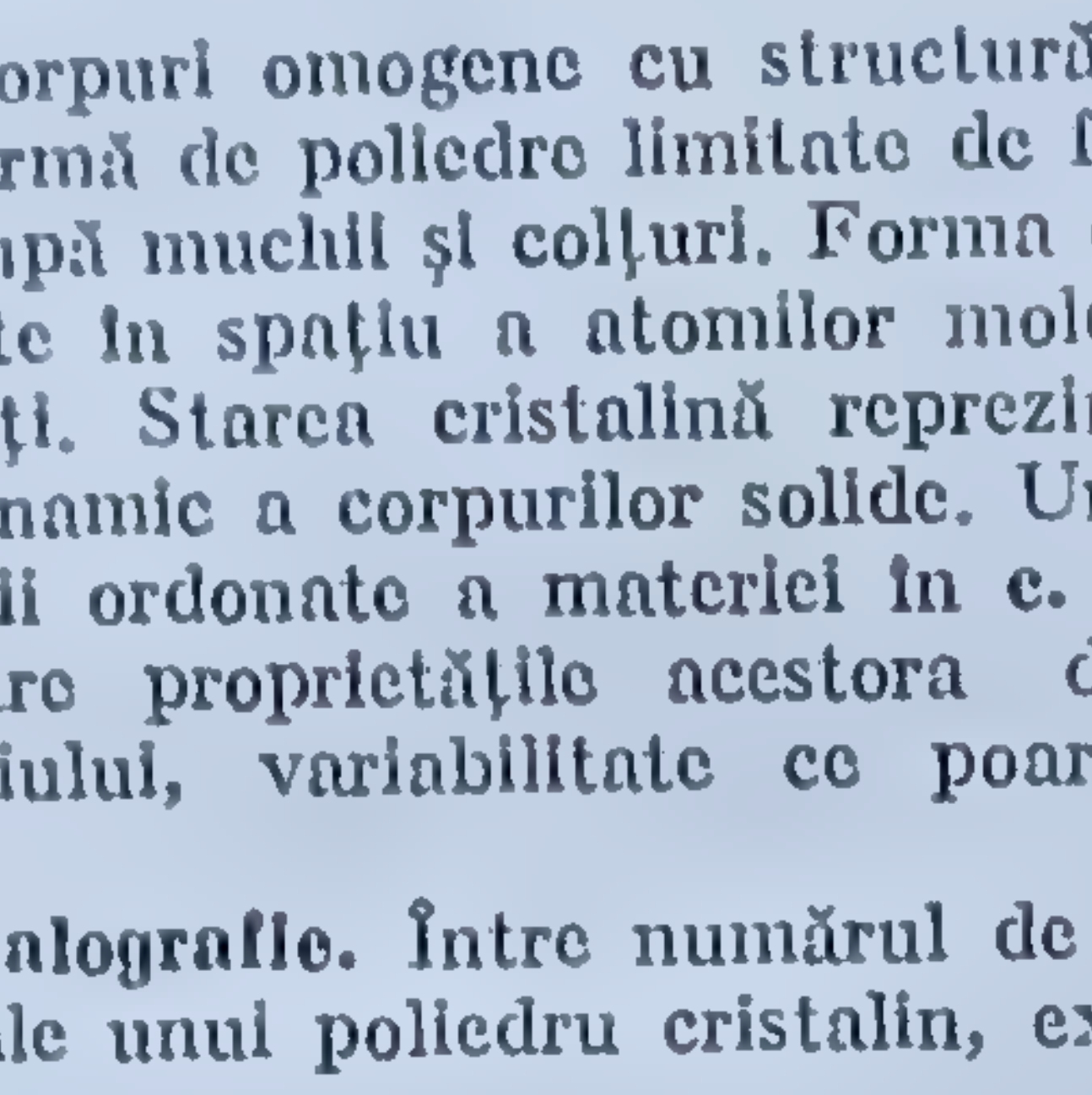


Fig. 1. Tăieturile unei fețe pe axele de coordonate.

În procesul de formare a c., diferitele fețe cristaline se dezvoltă în mod diferit, din cauza valorilor diferite ale vitezei de creștere. Indiferent de stadiul de dezvoltare, de mărimea fețelor și de lungimea muchiilor, la limită de prezența sau absența unor fețe, unghiurile dintre fețe rămîn constante. Un c. este determinat prin unghiurile dintre fețe care sînt constante la o anumită temperatură și presiune, fiind caracteristice pentru c. aceleași modificații polimorfe a unei substanțe. Acesta este conținutul legii constanței unghiurilor stabilite de Romé de l'Isle (1783). O altă lege a cristalografiei geometrice este legea raționalității. Pentru enunțarea acesteia se consideră un sistem oarecare de trei axe de coordonate $OX$, $OY$, $OZ$, în care tăieturile a două fețe neparalele sînt respectiv $\overline{OA}$, $\overline{OB}$, $\overline{OC}$ și $\overline{OA_1}$, $\overline{OB_1}$, $\overline{OC_1}$ (fig. 1). Axele de coordonate se aleg astfel încît să coincidă cu trei muchii la intersecția a trei fețe principale ale c. Se demonstrează că:

$$\frac{\overline{OA}}{\overline{OA_1}} : \frac{\overline{OB}}{\overline{OB_1}} : \frac{\overline{OC}}{\overline{OC_1}} = p : q : r, \tag{2}$$

unde rapoartele $p : q : r$ reprezintă numere raționale și, ca atare, numerele $p$, $q$ și $r$ sînt întregi și mici. Fețele unui c. sînt astfel dispuse unele față de altele, încît rapoartele parametrilor (tăieturilor) lor pe trei axe de coordonate sînt numere raționale simple. Acesta este enunțul legii raționalității, stabilită de Haüy în anul 1784, lege ce oglindește structura reticulară a c. În locul numerelor $p$, $q$, $r$, poziția unei fețe cristaline se caracterizează cu ajutorul numerelor $h$, $k$, $l$, care au valorile întregi minime ce satisfac condiția:

$$h : k : l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} \tag{3}$$

Aceste numere poartă numele de indicii feței sau indicii Miller și se scriu în forma $(h\,k\,l)$. Pentru muchiile c. se utilizează notația $(u\,v\,w)$, $u$, $v$ și $w$ fiind cele mai mici numere întregi proporționale cu coordonatele oricărui punct de pe muchie, exprimate în unități $a$, $b$, $c$ (fig. 1). Condiția ca o dreaptă $(u\,v\,w)$ să fie cuprinsă în planul $(h\,k\,l)$ sau o față cristalină $(h\,k\,l)$ să aparțină unei zone (grup de fețe cristaline ce se intersectează după muchii paralele cu o direcție dată, numită axa zonei) de axă $(u\,v\,w)$ este:

$$hu + kv + lw = 0 \tag{4}$$

Repetarea regulată a elementelor identice ale formei poliedrice este o proprietate a c. numită *simetrie*. Operația de simetrie este transformarea care aduce c. într-o configurație identică celei anterioare. Elementul geometric (dreaptă, plan, punct) în raport cu care se efectuează operația de simetrie se numește *element de simetrie*. Se cunosc cinci tipuri de transformări de simetrie: rotația, reflexia (oglindirea), inversia, rotația-inversia și rotația-oglindirea, cărora le corespund elementele de simetrie, axă de rotație, plan de simetrie, centru de inversie, axe de inversie și axe de rotație oglindire. Axa de rotație de ordinul $n$ constituie o direcție caracterizată prin aceea că rotirea c. cu unghiul $\frac{2\pi}{n}$ în jurul acestei direcții îl suprapune peste el însuși. Planul de simetrie împarte c. în două jumătăți, care constituie, fiecare, imaginea în oglindă a celeilalte. Centrul de inversie este un punct în interiorul c. de o parte și de alta a căruia se găsesc la distanțe egale punctele identice din punct de vedere cristalografic. Prin combinarea unei axe de rotație cu un centru de inversie se obține o axă de inversie. Axa de inversie suprapune c. peste el însuși prin rotire în jurul acestei axe cu $\frac{2\pi}{n}$ și inversia în raport cu un punct de pe axă. Prin combinarea unei axe de rotație cu un plan de simetrie perpendicular pe aceasta se obține o axă de rotație-oglindire. Axa de rotație-oglindire suprapune c. peste el însuși prin rotație cu $\frac{2\pi}{n}$ și reflexie într-un plan normal la axa de rotație. Transformările de simetrie ce se reduc la simple rotații și transformă formele drepte tot în forme drepte poartă numele de *transformări de simetrie de ordinul unu*. Cît privește transformările de reflexie într-un punct sau plan sau rotație cu oglindire, acestea transformă formele drepte în forme stîngi și se numesc *transformări de simetrie de ordinul doi*. Se poate demonstra că structura reticulară a c. este incompatibilă cu axe de rotație de ordinul 5 sau de ordin superior lui 6. Se poate arăta, de asemenea, că numărul modurilor de asociere dintre elementele de simetrie, compatibile cu structura reticulară (grupuri punctuale), este egal cu treizeci și doi. Acestea definesc 32 clase de simetrie redate în tabelul 1. După cum rezultă din tabelul 1, cele 12 clase de simetrie se grupează în șapte sisteme cristaline prezentate în ordinea creșterii simetriei. Dacă se conduce cristalizarea în așa fel încît fiecare c. să se dezvolte

*Tabelul 1*

**Sisteme de cristalizare şi clase de simetrie**

| Sistemul | Clasa | Sistemul | Clasa |
|---|---|---|---|
| *Triclinic* | $C_1$ | *Hexagonal* | $C_{3h}$ |
| $c \leqslant a \leqslant b$ | $C_i = S_2$ | $a = b$, $c$ arbitrar | $D_{3h}$ |
| $\alpha \neq 90°$, $\beta \neq 90°$, $\gamma \neq 90°$ | | $\alpha = \beta = 90°$ | $C_6$ |
| *Monoclinic* | $C_s$ | $\gamma = 120°$ | $C_{6h}$ |
| $c \leqslant a$, $b$ arbitrar | $C_2$ | | $C_{6v}$ |
| $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$ | $C_{2h}$ | | $D_6$ |
| *Rombic* | | | $D_{6h}$ |
| | $C_{2v}$ | *Trigonal* | |
| $c < a < b$ | $V = D_3$ | (romboedric) | $C_3$ |
| $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | $V = D_{2h}$ | $a = b = c$ | $C_{3i} = S_6$ |
| *Tetragonal* | | | |
| (patratic) | $S_4$ | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$ | $C_{3v}$ |
| $a = b \neq c$ | $V_d = D_{2d}$ | | $D_3$ |
| $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | $C_4$ | | $D_3d$ |
| | $C_{4h}$ | *Cubic* | $T$ |
| | $C_{4v}$ | $a = b = c$ | $T_h$ |
| | $D_4$ | | $T_d$ |
| | $D_h$ | $\alpha = \beta = \gamma = 90°$ | $O$ |
| | | | $O_h$ |

*Notaţii:* $C_n$ — axă de rotaţie de ordinul $n$; $D_n$ — axă de rotaţie de ordinul $n$ şi $n$ axe de ordinul doi perpendiculare pe prima; $S_n$ — axă de rotaţie-oglindire de ordinul $n$; $V$ — trei axe de rotaţie de ordinul doi, reciproc perpendiculare; $T$ — patru axe de rotaţie de ordinul trei, corespunzătoare simetriei tetraedrului regulat; $O$ — trei axe de rotaţie de ordinul patru, reciproc perpendiculare; indicele $v$ — plan de simetrie ce conţine axa de simetrie; indicele $h$ — plan de simetrie perpendicular pe axa de simetrie; indicele $d$ — plan de simetrie la jumătatea unghiului dintre două axe de simetrie de ordinul doi; indicele $i$ — centru de simetrie; indicele $s$ — plan de simetrie; $\alpha = \widehat{bc}$, $\beta = \widehat{ca}$; $\gamma = \widehat{ab}$ (fig. 1)

independent, se obţin monocristale ce aproximează cel mai bine c. ideale şi a căror formă geometrică reflectă simetria internă. Fără a lua anumite precauţiuni, cristalizarea conduce la conglomerate de formă neregulată, formele din unităţi cristaline denumite *cristalite*. Forma, dimensiunile şi modul de îmbinare a acestora caracterizează textura cristalină. Substanţele cristaline ce corespund unor clase la care lipsesc transformările de simetrie de ordinul doi pot să prezinte enantiomorfie (formele enantiomorfe se găsesc una faţă de cealaltă în raport de obiect-imagine în oglindă). Dintre substanţele a căror c. prezintă enantiomorfie fac parte cuarţul şi acidul tartric. C. reale pot să prezinte concreşteri denumite macle. C. maclate se recunosc după unghiurile intrînde, absente la monocristale. Dintre c. ce prezintă macle fac parte cele ale calcitului, rutilului şi fluorinei. Atît în condiţii naturale, cît şi în cele de laborator se întîlnesc concreşteri cristaline a unor substanţe diferite, c. putînd să aparţină unor clase şi chiar sisteme cristaline diferite. Fenomenul poartă numele de epitaxie şi este condiţionat de structuri analoage ale planelor reticulare ce se suprapun, precum şi de constante cristalografice apropiate de ale substanţelor concrescute. Un element de simetrie fundamental ce diferenţiază structura cristalină ca sistem infinit de poliedrul cristalin finit este simetria de translaţie. Aceasta presupune existenţa a trei vectori necoplanari $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, astfel încît prin deplasarea c. cu lungimea oricăruia din aceştia, se realizează coincidenţa cu sine însuşi. Evident, simetria de translaţie se realizează şi pentru multipli întregi ai acestor lungimi. Vectorii $\vec{a}$, $\vec{b}$ şi $\vec{c}$, de lungimi minime pentru realizarea simetriei de translaţie, poartă numele de perioade de translaţie, iar paralelipipedul construit pe aceştia se numeşte celulă elementară sau grup de translaţie. Dacă celula elementară nu conţine particule materiale decît în vîrfurile sale (noduri), reţeaua generată de aceasta poartă numele de simplă sau primitivă, denumire ce se atribuie şi celulei elementare. Relaţiile dintre valorile perioadelor de translaţie şi unghiurile dintre acestea $\alpha$, $\beta$ şi $\gamma$ ($\alpha = \widehat{bc}$, $\beta = \widehat{ca}$, $\gamma = \widehat{ab}$) caracteristice sistemelor cristaline se prezintă în tabelul 1. Dacă în afara celor şapte celule primitive se mai adaugă celulele ce se obţin prin plasarea unităţilor materiale în centrele lor şi pe centrele feţelor se obţin 14 grupuri de translaţie distincte topologic, denumite reţele Bravais. Cele 7 grupuri de translaţie suplimentare pot să conţină unităţi materiale în centrele a două feţe opuse (cu baze centrate), în centrele tuturor feţelor (cu feţe centrate) sau în centrele lor (centrate intern). Reţelele Bravais sînt prezentate în fig. 2. De subliniat că noţiunea de structură cristalină se referă la dispunerea concretă a unităţilor materiale în reţea. Simetria totală a unei reţele cristaline, adică simetria poziţiei unităţilor materiale (a atomilor, ionilor, moleculelor) ce o compun se defineşte prin asocierea simetriei de translaţie cu elemente ale simetriei de rotaţie şi reflexie. Această asociere conduce la elemente de simetrie noi care sînt axele elicoidale (ce implică pe lîngă operaţia de rotaţie, o operaţie de translaţie în direcţia axei de rotaţie cu o lungime egală cu $\frac{1}{n}$ sau un multiplu de $\frac{1}{n}$

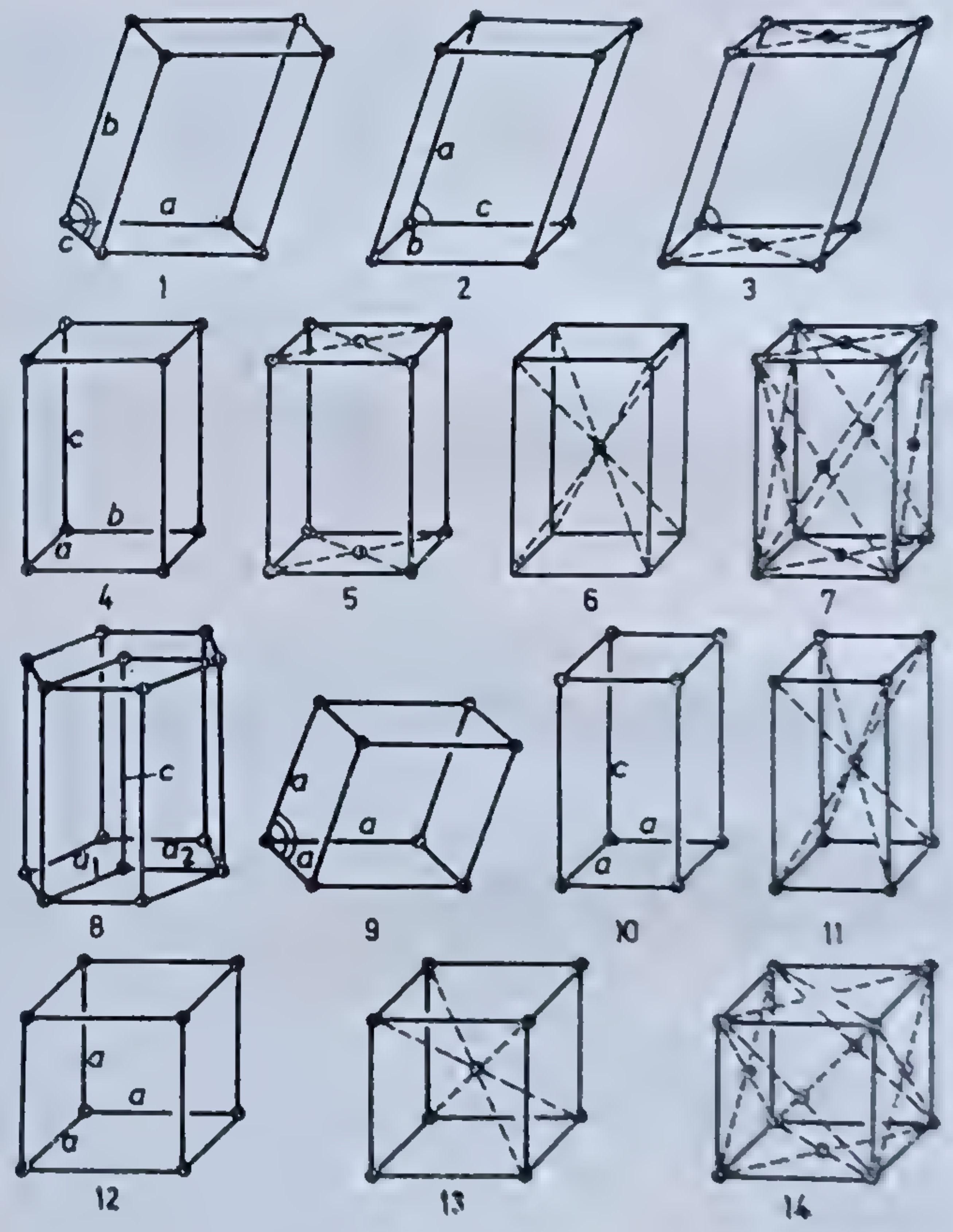


Fig. 2. Reţele Bravais:
*1* — triclinică; *2* — monoclinică; *3* — monoclinică cu baze centrate; *4* — ortorombică simplă; *5* — ortorombică cu baze centrate; *6* — ortorombică centrată; *7* — ortorombică cu feţe centrate; *8* — hexagonală; *9* — romboedrică; *10* — tetragonală simplă; *11* — tetragonală centrată; *12* — cubică simplă; *13* — cubică centrată; *14* — cubică cu feţe centrate.

din perioada lanțului reticular al axei de rotație avînd ordinul $n$) sau planele de simetrie cu alunecare ce constă din asocierea reflexiei cu o mișcare de translație pe o distanță egală cu jumătatea perioadei de rețea corespunzătoare direcției de translație. Ansamblul tuturor acestor elemente de simetrie propriu unei anumite rețele poartă numele de grup spațial al rețelei cristaline. Există 230 asemenea grupuri spațiale ce încadrează toate structurile cristaline cunoscute. *Difracția radiațiilor X de către* c. Un instrument deosebit de eficace pentru cercetarea structurii cristaline a materiei s-a dovedit analiza röntgenostructurală bazată pe studiul difracției radiațiilor X de către c. (Laue 1912). Distanțele de echilibru dintre corpuscule, ce se stabilesc la comasarea acestora într-o rețea cristalină, sînt de ordinul de mărime a lungimii de undă a radiațiilor X, astfel încît c. constituie rețele de difracție pentru acest tip de radiații. Pozițiile imaginilor de difracție ale radiațiilor X permit obținerea de informații referitoare la modul de aranjare a corpusculelor din rețea, constituind în același timp o dovadă a dispunerii periodice a materiei în c. Cum electronii corpusculelor reticulare au o contribuție importantă la împrăștierea radiațiilor X, intensitatea fasciculului împrăștiat fiind proporțională cu numărul acestora, repartiția intensității pe imaginea de difracție permite să se obțină informații asupra densității electronice corespunzătoare legăturilor ce se stabilesc între constituenții rețelei. Rezultatele privind cercetarea c. prin difracția radiațiilor X, cumulate cu rezultatele altor metode de difracție, au permis punerea în evidență a patru tipuri limită de rețele, și anume: rețele Van der Waals (moleculare), rețele ionice, rețele atomice și rețele metalice, pentru care în fig. 3 se redau valorile densităților electronice corespunzătoare diferitelor valori ale distanței dintre două corpuscule reticulare vecine A și B.

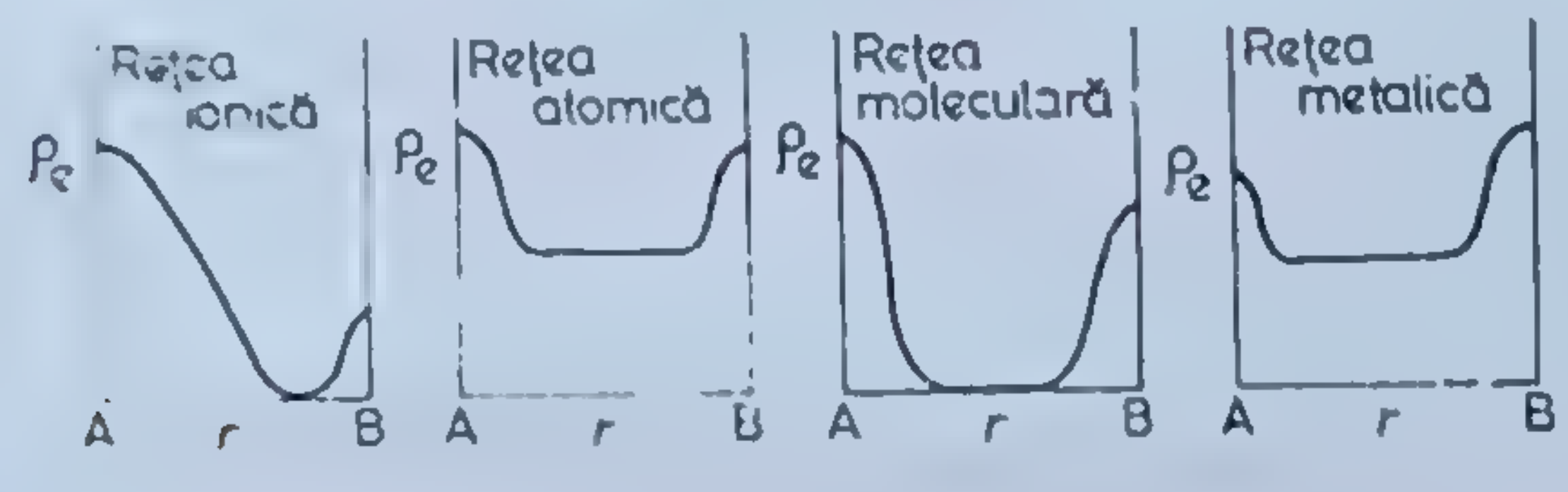


Fig. 3. Dependența densității electronice, $\rho_e$, de distanța dintre două corpuscule reticulare vecine.

*Energia de rețea.* O proprietate importantă a c. este energia de rețea. Aceasta se definește ca energia necesară separării la infinit a corpusculelor din nodurile reticulare dintr-un mol de substanță. Pentru rețelele Van der Waals cubice cu fețe centrate, în nodurile cărora se găsesc molecule ale gazelor rare sau molecule poliatomice simetrice de forma $CR_4$, între care se exercită interacții slabe de tip Lennard-Jones, calculul energiei de rețea, $E_r$, conduce la formula:

$$E_r = \frac{N}{4}\,\frac{C_6 B}{r_1^6} \qquad (5)$$

unde $N$ reprezintă numărul lui Avogadro, $C_6 = 14{,}454$, $B$ — o constantă ce intervine în expresia potențialului Lennard-Jones $\left(\varphi = \frac{A}{r^m} - \frac{B}{r^n}\right)$, iar $r_1$ — valoarea de echilibru a distanței $r$ dintre corpusculele nodale. Pentru argon se găsește $E_r = 2\,042$ cal/mol. Calcule similare au fost operate și pentru rețelele Van der Waals hexagonale compacte, caracteristice pentru molecule diatomice, ca de exemplu hidrogenul molecular. În cazul c. ionice, în nodurile cărora alternează ioni de semn opus, se obține următoarea formulă de calcul al energiei de rețea:

$$E_r = \frac{Ne^2\alpha}{r_1}\left(1 - \frac{1}{m}\right) \qquad (6)$$

unde $e$ reprezintă sarcina electrică elementară, $\alpha$ — constanta lui Madelung, iar $m$ o constantă ce poate fi obținută din coeficientul de compresibilitate $\varkappa$ cu ajutorul formulei:

$$m = \frac{18\, r_1^4}{\alpha e^2 \varkappa} + 1. \qquad (7)$$

Restul mărimilor ce figurează în formula (6) au semnificații cunoscute. Constanta lui Madelung are diferite valori, în funcție de tipul rețelei ionice. Astfel, pentru NaCl, $\alpha = 1{,}7476$. Calculul energiei de rețea a clorurii de sodiu cu ajutorul formulei (6) ($m = 9{,}4$) a condus la valoarea de 183,1 kcal/mol. Valoarea energiei de rețea poate fi determinată experimental cu ajutorul ciclului Haber-Born. Acesta are forma:

$$\begin{tikzcd}
\mathrm{Me(s)} + \frac{1}{2}\,\mathrm{X_2(g)} \arrow[r, "S", "\frac{1}{2}D_{X_2}"'] & \mathrm{Me(g)} \arrow[d, "I"'] & + & \mathrm{X(g)} \arrow[d, "-E"] \\
\mathrm{Me^+X^-\,(cristal)} \arrow[u, "Q_f"] & \mathrm{Me^+(g)} \arrow[l, "-E_r"'] & + & \mathrm{X^-(g)}
\end{tikzcd}$$

unde $Q_f$ reprezintă căldura de formare a c. $Me^+X^-$, $S$ — căldura de sublimare a metalului, $D_{X_2}$ — energia de disociere a moleculelor biatomice de halogen $X_2$, $I$ — energia de ionizare a metalului și $E$ — afinitatea pentru electron a halogenului. Dat fiind că se pornește de la $Me^+X^-$ (c.) și în urma unei secvențe de transformări se ajunge la același compus în aceeași stare:

$$Q_f + S + \frac{1}{2}D_{X_2} + I - E - E_r = 0 \qquad (8)$$

formulă ce permite calculul energiei de rețea din date termochimice. Pentru NaCl se obține 182,9 kcal/mol, valoare apropiată de cea calculată cu ajutorul formulei (6). Calcule similare au fost desfășurate și pentru rețelele atomice în care atomii din noduri sînt legați prin interacții de schimb (reprezentanți: diamantul și grafitul), precum și pentru rețelele metalice.

*Defecte de rețea.* C. perfect reprezintă o stare limită a materiei, realizabilă la 0 K. Corpusculele nodale ale c. perfect ocupă poziții reticulare caracterizate prin valori minime ale energiei potențiale, formînd o rețea periodic tridimensională în sensul strict geometric al noțiunii. Vibrațiile de nul ale corpusculelor nodale nu modifică în mod esențial structura c. ideal, poziția mijlocie a fiecărei corpuscule nodale oscilante fiind chiar poziția sa de echilibru. Deoarece materia în stare cristalină se găsește la temperaturi diferite de 0 K, absorbția de energie termică duce la apariția unor imperfecțiuni prin deplasarea corpusculelor nodale față de pozițiile de echilibru. Pe de altă parte, cum în principiu nu există substanțe cu puritate absolută, rezultă că și impuritățile produc abateri de la periodicitatea tridimensională trebuind a fi tratate drept imperfecțiuni. Unele dintre proprietățile fizice și chimice ale c. cum ar fi difuzia, conductibilitatea electrică sau reactivitatea chimică (proprietăți sensibile la structură) nu ar putea fi concepute dacă acestea s-ar găsi în starea de c. perfect. Potrivit unei clasificări a defectelor de rețea după geometria lor, acestea se împart în defecte punctuale, defecte liniare (dislocații), defecte superficiale (suprafețele monocristalelor, ale granulelor cristaline), defecte de volum (crăpături, incluziuni ale altor faze). Se vor descrie cîteva din defectele punctuale mai importante, menționînd tipurile de c. reale în care acestea sînt conținute și indicînd un mod de calcul al concentrației acestora. C. imperfecte se caracterizează prin perturbări în ordinea dispunerii corpusculelor nodale în rețea. Acestea conțin două tipuri de defecte, și anume defecte de tip Schottky și defecte de tip Frenkel. Defectele de tip Schottky sînt constituite din noduri neocupate ale rețelei rămase vacante prin deplasarea corpusculelor nodale la suprafața c., în urma absorbției de energie termică. Defectele de tip Frenkel reprezintă corpuscule deplasate în poziții interstițiale și vacanțele aferente. Concentrațiile defectelor de tip Schottky și Frenkel cresc cu temperatura. La orice temperatură se instituie o valoare de echilibru a concentrațiilor imperfecțiunilor, ce poate fi calculată cu ajutorul metodelor termodinamicii statistice. Se pot utiliza și metode mai simple, bazate pe aproximația evasichimică. Astfel, formarea unui defect de tip Schottky într-un c. al unui element poate fi redată cu ajutorul ecuației următorului echilibru cvasichimic:

$$\underset{N-N^h}{(\mathrm{A}|\square)} + \underset{N^s}{\square_s} \rightleftarrows \underset{N^s}{\mathrm{A}|\square_s} + \underset{N^h}{\square} \qquad (9)$$

unde $(\mathrm{A}|\square)$ reprezintă un atom din specia A repartizat într-un nod al rețelei $\square$; $\square_s$ — un nod superficial; $(\mathrm{A}|\square_s)$ — atomul A repartizat într-un nod superficial, iar bara verticală, |, — simbolul repartizat în $\square$. Din cei $N$ atomi ai cristalului au rămas la echilibru $N-N^h$ în noduri, s-au format $N^h$ noduri vacante, iar atomii speciei A care au părăsit nodurile din volumul cristalului au ocupat $N^s$ noduri superficiale. Dacă $E^s$ este energia necesară formării unui nod vacant atunci constanta echilibrului (9) este dată de relația:

$$K^h = \mathrm{e}^{-\frac{E^h}{RT}} \qquad (10)$$

sau întrucît

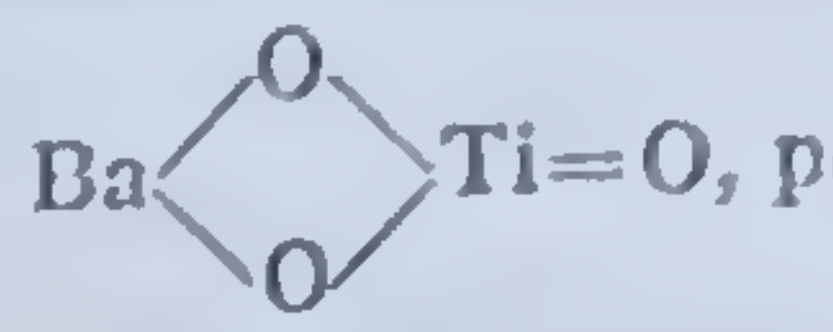
$$K^h = \frac{N^h N^s}{(N-N^h)N^s} \qquad (11)$$

și $N^h \ll N$, din (10) și (11) rezultă:

$$\frac{N^h}{N} = \mathrm{e}^{-\frac{E^h}{RT}} \qquad (12)$$

formulă prin care se exprimă concentrația defectelor de tip Schottky. Întrucît $E^h$ este de ordinul 1 eV, formula (13) conduce pentru 1000 K la valoarea $\frac{N^h}{N} = 10^{-4}$. O formulă similară poate fi stabilită în cadrul aceleiași aproximații pentru concentrația defectelor de tip Frenkel. Existența defectelor de tip Schottky și Frenkel permite înțelegerea fenomenelor de conductibilitate ionică ce se realizează prin deplasarea ionilor interstițiali și a vacanțelor ionice în cîmpul aplicat. C. *nestoechiometrice.* Un număr important de compuși chimici pot să prezinte abateri de la compoziția stoechiometrică fără modificarea fazei. Astfel, c. de clorură de sodiu încălzite într-o atmosferă de vapori de sodiu încorporează sodiul în rețea sub formă de ioni. Electronul rezultat prin ionizare se dispune în cîmpul unei poziții anionice vacante formînd un centru de culoare sau centru $F$. Într-adevăr, centrul $F$ conferă c. însușiri optice și electrice caracteristice. În termenii simbolurilor prezentate anterior, clorura de sodiu ce conține centri $F$ este redată de formula $\mathrm{Na}^+(e\delta, \mathrm{Cl}^-_{1-\delta}|\square^-)$ unde $e$ este simbolul curent utilizat pentru electron, $\square^-$ — simbolul unui nod anionic, iar virgula corespunde conjuncției și. Defecte punctuale similare se întîlnesc și în soluțiile solide anomale (de exemplu arsen sau galiu în germaniu). Defecte ionice similare cu defectele de tip Schottky se găsesc în soluțiile solide eterotipe (de exemplu, soluția de bromură de cadmiu în bromură de argint).

### Elemente de cristalochimie

*Formule cristalochimice, structurale.* Formulele chimice structurale ale substanțelor cristaline nu reflectă un element important al structurii constînd din totalitatea numerelor de coordinație (numerele de atomi din imediata vecinătate a unui atom dat) ale componentelor sale. Din acest punct de vedere se dovedesc utile formulele cristalochimice structurale. Pentru exemplificare se va considera formula chimică, structurală, a titanatului de bariu  $\mathrm{Ba}\begin{smallmatrix}\diagup\mathrm{O}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{O}\diagup\end{smallmatrix}\mathrm{Ti{=}O}$, potrivit căreia în apropierea atomului de bariu se găsesc doi atomi de oxigen, în apropierea atomului de titan se găsesc trei atomi de oxigen și există două feluri de atomi de oxigen. Analizînd însă celula elementară a c. de titanat de bariu (fig. 4), se observă că formula cristalochimică $\mathrm{Ba(TiO_{6/2})^{3\infty}}$ este cea potrivit căreia în jurul unui atom de titan se dispun 6 atomi de oxigen, iar în jurul unui atom de oxigen se găsesc doi atomi de titan, motiv care se repetă în spațiul tridimensional (semnul $3\,\infty$). În titanatul de bariu, numerele de coordinație al titanului și al oxigenului sînt, respectiv, egale cu șase și doi. Celula elementară prezentată în fig. 4 este caracteristică rețelelor perovskitice. În mod asemănător se poate arăta că în SeTl, taliul nu este divalent, după cum prevede formula brută, datele privind structura cristalină fiind compatibile cu formula $\mathrm{Tl^+Tl^{3+}Se_2}$. Formulele substanțelor ce conțin defecte de rețea prezentate înainte pot fi, de asemenea, considerate ca formule cristalochimice structurale. Potrivit unei clasificări a structurilor cristaline după neechivalența distanțelor interatomice, acestea se împart în: structuri coordinative cu aceeași valoare a distanței dintre corpuscule (exemple NaCl, ZnS), structuri insulare ($\mathrm{S_8}$, $\mathrm{I_2}$), structuri înlănțuite (Se), structuri stratificate (grafitul, arsenul) cu grupuri de atomi dispuși în insule izolate pe lanțuri unidimensionale sau pe straturi bidimensionale și structuri în formă de carcasă ce constă dintr-un schelet tridimensional de anioni și diferiți cationi ce neutralizează sarcina negativă. Distanțele dintre unitățile structurale ale scheletului sînt inferioare distanțelor dintre aceleași unități structurale și cationi (pentru exemplificare se citează structura perovskitică și a ortoclazului). Structurile coordinative sînt omodesmice, fiind caracterizate de un tip de legături. Structurile insulare, înlănțuite, stratificate, și structurile în formă de carcasă sînt eterodesmice, fiind caracterizate de mai multe tipuri de legături. Una dintre problemele cristalochimiei, care și-a găsit pînă acum doar rezolvări parțiale, constă în elucidarea cauzelor pentru care o anumită substanță alege o anumită structură cristalină. O altă problemă derivată din prima constă în explicarea polimorfismului (capacității aceleiași substanțe de a cristaliza în mai multe forme cristaline cu rețele diferite). Potrivit unei reguli a lui Goldschmidt (1927), structura cristalină este determinată de numărul unităților structurale, de dimensiunile lor și de proprietățile lor de polarizare. După o altă regulă, a lui Hume—Rothery, numărul de coordinație al atomilor ce tind să-și formeze octete electronice stabile este dat de diferența dintre 8 și numărul grupei din sistemul periodic. Astfel, în c. clorului, bromului și iodului (c. moleculare), numărul de coordinație este egal cu unitatea, în c. de selen și de telur numărul de coordinație este egal cu doi etc. Pentru unele combinații intermetalice structura cristalină este determinată de concentrația electronică (numărul mediu de electroni ce revine

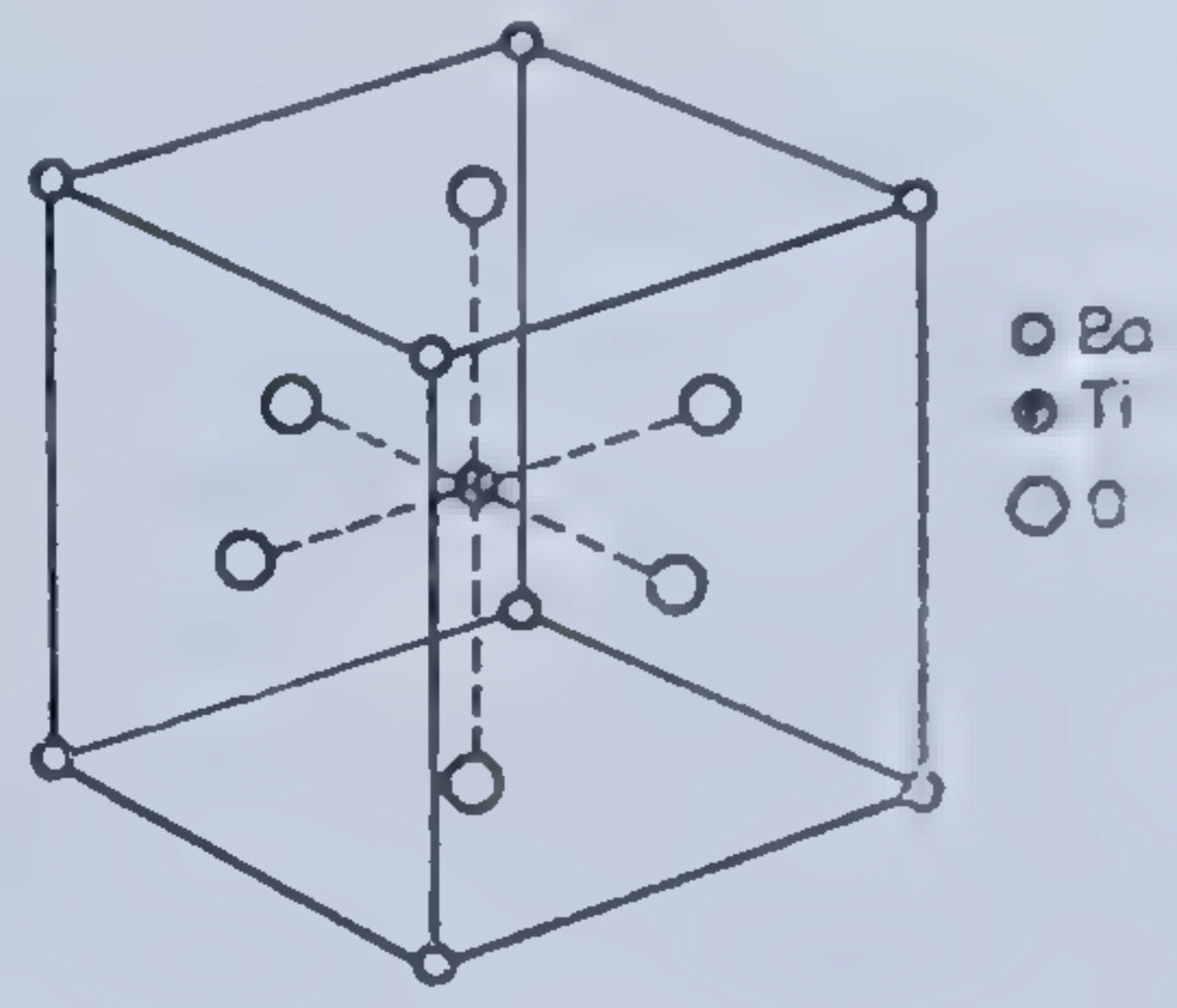


Fig. 4. Celula elementară a titanatului de bariu.

unui atom). Astfel, compuşii AgZn şi $Cu_3Al$ cu aceeaşi valoare a concentraţiei electronice egală cu 1,5 cristalizează în reţele cubice centrate. Valorile razelor corpusculelor nodale au o deosebită importanţă pentru proprietatea unor substanţe cu formule brute similare de a cristaliza în forme cristaline identice, denumită *izomorfism*. Sînt izomorfe $CaCO_3$ (calcita) şi $NaNO_3$ sau $KMnO_4$, $KClO_4$ şi $KBF_4$. *Proprietăţi fizice vectoriale ale* **c.** Anizotropia **c.** se manifestă în caracterul vectorial al unor proprietăţi fizice. Suprafaţa descrisă de extremităţile vectorului reprezentativ, denumită indicatrice, poate fi o sferă pentru **c.** cubice izotrope, un elipsoid de rotaţie cu două axe de simetrie pentru **c.** de simetrie mijlocie sau un elipsoid turtit cu trei axe de simetrie pentru **c.** anizotrope de simetrie joasă. Proprietăţile fizice corespunzătoare acestor suprafeţe variază în mod continuu cu direcţia, fiind denumite proprietăţi vectoriale continue. Dintre acestea se menţionează dilatarea termică, compresibilitatea, conductibilitatea termică şi viteza de propagare a luminii sau, corespunzător, indicele de refracţie. În legătură cu însuşirile optice vectoriale ale **c.** se ştie că un fascicul luminos, în urma trecerii printr-un **c.**, nu suferă numai fenomenul de refracţie, dar se şi scindează în două fascicule polarizate (fenomenul de birefringenţă). Extremităţile valorilor indicilor de refracţie sînt dispuse în spaţiu pe o figură denumită indicatrice optică, avînd forma unui elipsoid de rotaţie pentru **c.** hexagonale şi tetragonale şi a unui elipsoid turtit pentru **c.** de joasă simetrie. Indicatricea optică avînd forma unui elipsoid de rotaţie se caracterizează prin două valori principale ale indicelui de refracţie corespunzătoare razei secţiunii circulare (valoarea $n_0$, pentru raza ordinară care se propagă ca şi într-un mediu izotrop) şi normală la aceasta (valoarea $n$, pentru raza extraordinară). Indicatricea optică a **c.** de simetrie joasă este un elipsoid turtit, ca două secţiuni circulare, al căror unghi este o constantă importantă a substanţei. Această formă a indicatricei corespunde la trei valori ale indicelui de refracţie cu două raze, extraordinare, polarizate în plane perpendiculare unul pe altul. Direcţiile normale la secţiunile circulare ale elipsoidului corespund cu direcţiile axelor optice ale **c. C.** de simetrie intermediară au o singură axă optică (ce corespunde cu direcţia de monorefringenţă) şi se numesc **c.** uniaxe, iar **c.** de simetrie joasă au două axe optice şi se numesc biaxe. În urma trecerii luminii plan polarizate de-a lungul axului optic, unele **c.** denumite optic active (de exemplu, cuarţul), rotesc planul de polarizare. Anizotropia absorbţiei luminii în **c.** determină diferenţa de culoare a celor două raze polarizate emergente. Fenomenul poartă numele de pleocroism şi se întîlneşte la diverse minerale, dintre care turmalina, cu cristale uniaxe, şi biotitul, cu cristale biaxe. Culoarea razelor ordinare nu variază cu direcţia, pe cînd culoarea razelor extraordinare se modifică la rotirea **c.** Alte proprietăţi fizice care variază în mod discontinuu cu direcţia se numesc proprietăţi vectoriale discontinue. Viteza de creştere a **c.** este o asemenea proprietate. Într-adevăr, feţele cristaline corespund unor viteze de creştere minime, pe cînd muchiile corespund unor viteze maxime. Tot în această categorie intră şi proprietatea **c.** de a se desface după anumite plane cristalografice, denumită *clivaj*. În direcţiile perpendiculare pe planele după care se sparg **c.**, denumite plane de clivaj, coeziunea prezintă minime. Aceste minime explică uşurinţa de clivare după anumite direcţii. Astfel, **c.** de clorură de sodiu clivează după feţele de cub, iar fluorina clivează după feţele de octaedru. Alte proprietăţi vectoriale discontinui sînt *maclarea*, translaţiile (alunecări de amplitudini variabile *fără formarea de macle*) şi difracţia radiaţiilor X. Anizotropia discontinuă este caracteristică numai corpurilor cristaline, inclusiv celor care sînt izotrope în raport cu proprietăţile vectoriale continue.

**CRISTALE LICHIDE**, fluide constituite din molecule orientate. Acestea se găsesc într-o stare intermediară a materiei, între starea solidă şi starea lichidă, denumită stare mezomorfă. La temperaturi joase, substanţele care conduc la **c.l.** se comportă ca orice alte cristale solide cu structură asemănătoare. Prin încălzire la o anumită temperatură $T_1$ , se înregistrează tranziţia în starea de **c.l.** ce se manifestă prin apariţia unui lichid tulbure cu însuşiri optic anizotrope. Continuînd încălzirea, se ajunge la temperatura $T_2$, deasupra căreia topitura trece în stare lichidă, tranziţie ce se manifestă prin apariţia transparenţei şi izotropiei optice. După modul de dispunere reciprocă a moleculelor se disting trei tipuri fundamentale de **c.l.** şi anume:

— **c.l.** nematice, cu orientare paralelă a moleculelor (fig. 1, *a*);
— **c.l.** smectice, în care moleculele orientate paralel se dispun în straturi (fig. 1, b);
— **c.l.** colesterice, în care orientarea moleculelor este mai complexă decît în **c.l.** nematice sau smectice.

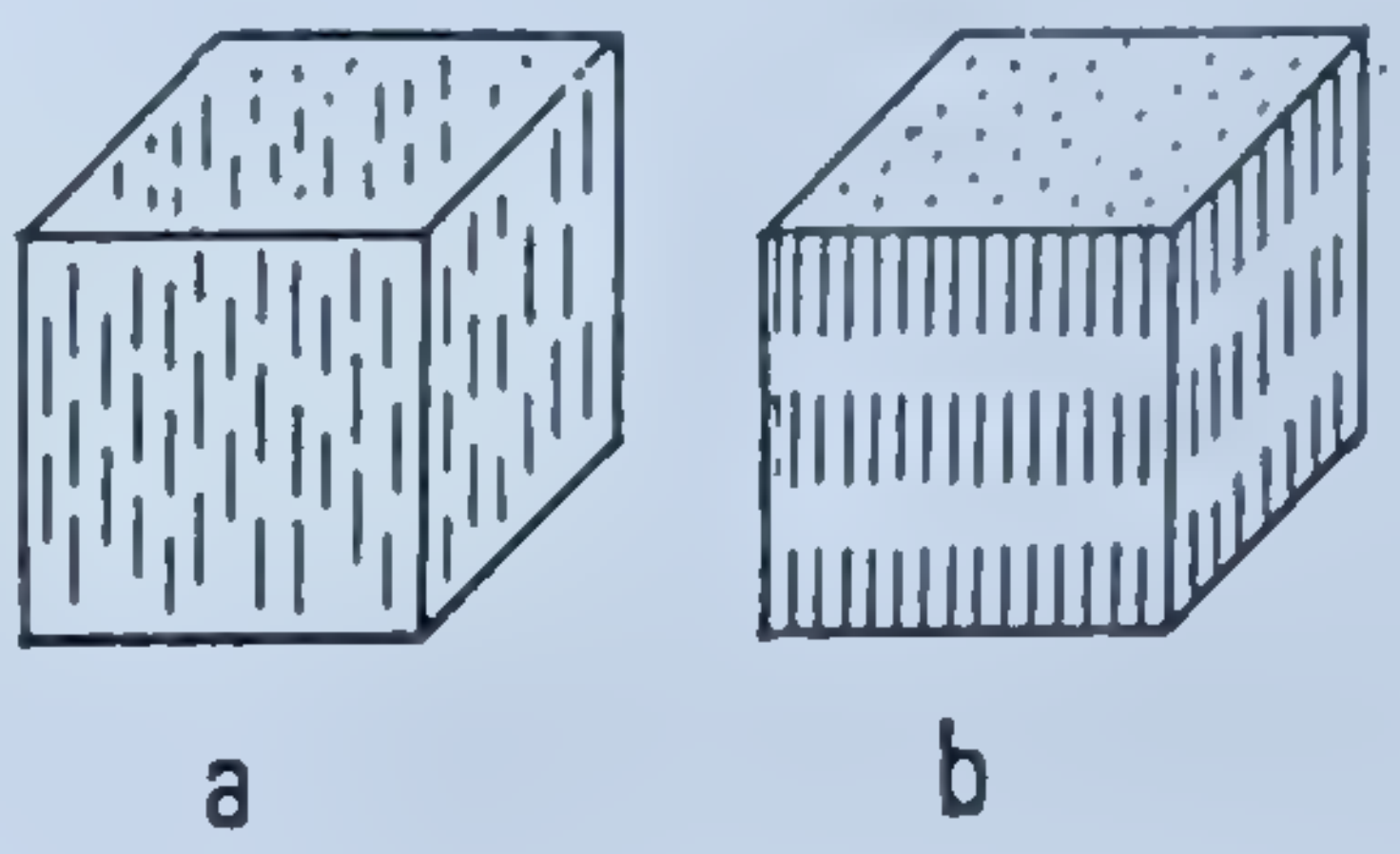


Fig. 1. Reprezentarea schematică a cristalelor lichide: *a*—nematice; *b*—smectice.

De fapt aceeaşi substanţă cristalină, în urma încălzirii, poate să conducă atît la **c.l.** smectice, cît şi la **c.l.** nematice prin două tranziţii succesive. Astfel de tranziţii au fost puse în evidenţă în seria omoloagă a acizilor *p*-*n*-alcoxibenzoici $C_nH_{2n+1}OC_6H_5-COOH$, pentru $7 < n < 12$. Dintre reprezentanţii **c.l.** colesterice face parte benzoatul de colesteril, obiectul primelor cercetări în domeniul **c.l.** efectuate de Reinitzer, în anul 1888. Pentru anumite substanţe trecerea de la starea cristalină la starea lichidă are loc prin secvenţa de tranziţii: cristal solid → cristal lichid smectic → cristal lichid nematic → lichid. **C.l.** pot fi obţinute nu numai prin topirea cristalelor solide (**c.l.** termotrope), ci şi prin dizolvarea acestora în solvenţi adecvaţi (**c.l.** liotrope). Tulbureala **c.l.** se datoreşte faptului că starea mezomorfă constă din domenii anizotrope orientate dezordonat unele faţă de celelalte. **C.l.** prezintă următoarele proprietăţi:

— *viscozitate*: proprietate ce scade cu creşterea temperaturii prezentînd variaţii discontinue la temperaturile de tranziţie; existenţa planelor de alunecare determină valori ale viscozităţii **c.l.** smectice superioare, în raport cu valorile viscozităţii **c.l.** nematice;
— *difracţia radiaţiilor X*: **c.l.** smectice produc imagini de difracţie a radiaţiilor X;
— *anizotropie dielectrică*: permitivitatea electrică a **c.l.** depinde de orientarea moleculelor constituente faţă de direcţia cîmpului electric aplicat;
— *birefringenţă*: **c.l.** prezintă însuşiri de cristale biaxe (v. *Cristale*); în cazul **c.l.** nematice aceste însuşiri sînt afectate de cîmpurile magnetice, moleculele avînd tendinţa de a se orienta de-a lungul liniilor de forţă magnetice;
— *efecte electrooptice*: efectul electrooptic de împrăştiere dinamică a luminii se manifestă prin variaţiile locale ale indicelui de refracţie în urma orientării moleculelor sub acţiunea unui cîmp electric. Utilizarea **c.l.** în dispozitivele de afişaj se bazează pe însuşirile lor electrooptice.

*Bibl.:* Kostov, I., *Kristalografia*, Mir, Moskva, 1965; Ubbelohde, A. P., *Melting and Crystal Structure*, Clarendon Press, Oxford, 1965; Murgulescu, I. G., Segal, E., *Introducere în chimia fizică*, vol. II, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1970; Dumitru, Gh., Ilieş, Maria, Ioniţă, Ruxandra, Stoian, A., Kuzman-Anton, Rozalia, Mihăilă, Gh., Demian, Nelly, *Chimie*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1981.

**CRISTALIZARE**, transformare de fază de ordinul 1 care constă în apariţia unei faze solide într-un sistem omogen lichid (o soluţie sau topitură) sau gazos (desublimare). Termenul desemnează şi operaţia unitară care studiază şi aplică în practică **c.** Scopul **c.** poate fi: recuperarea unui produs dintr-un amestec; purificarea unui produs prin repetarea c. de un număr de ori; obţinerea unor caracteristici ale materialelor solide necesare în prelucrarea ulterioară sau utilizarea lor (aspect, forma şi mărimea cristalelor etc.). Obţinerea unor materiale cristaline de puritate foarte mare, solicitate din ce în ce mai mult de domenii cum sînt electronica, electrotehnica, optica etc. este posibilă cu tehnici speciale de c. Se consideră că cel mai eficient procedeu industrial de realizare a purităţilor avansate este c. Ramuri importante ale industriei chimice, cum sînt fabricarea sărurilor anorganice, îngrăşămintelor chimice, detergenţilor, medicamentelor etc., utilizează pe scară largă c. De asemenea, prin c. se obţin mari cantităţi de apă potabilă (desalinizarea apei de mare prin îngheţare), se prepară şi se păstrează diferite produse biochimice, biologice, alimentare. Ca alternativă a altor operaţii de separare cum sînt distilarea sau rectificarea, c. prezintă următoarele avantaje:

— efectele termice ce însoţesc transformarea de fază (căldura latentă de dizolvare, de topire, de cristalizare) sînt considerabil mai reduse decît căldurile latente de evaporare (condensare);

— domeniul de temperaturi şi de presiuni implicat de c. şi în special de c. din soluţii, este mai avantajos. Distilarea necesită adesea temperaturi ridicate şi presiuni mari sau vid avansat, cu repercusiuni negative asupra consumurilor energetice, asupra solicitărilor mecanice şi termice ale utilajelor;

— c. permite separarea unor amestecuri azeotrope sau formate din substanţe cu puncte apropiate de fierbere, separări dificil sau imposibil de realizat practic prin distilare. Separarea amestecurilor de xileni sau cresoli se face, în acest sens, mai uşor prin c.

În tabelul 1 se dau, comparativ, punctele de topire şi fierbere, precum şi entalpiile de topire şi evaporare ale unor substanţe ce pot fi obţinute prin c.

*Tabelul 1*

**Valori absolute comparative ale efectelor termice ce însoţesc cristalizarea şi evaporarea**

| Substanţa | Cristalizare | | Evaporare | |
|---|---|---|---|---|
| | Temperatura de topire °C | Entalpia kJ/kg | Temperatura de fierbere °C | Entalpia kJ/kg |
| Apă | 0 | 334 | 100 | 2260 |
| Benzen | 5,4 | 126 | 80 | 394 |
| *o*-Xilen | −25 | 128 | 141 | 342 |
| *m*-Xilen | −48 | 109 | 139 | 343 |
| *p*-Xilen | 13 | 161 | 138 | 340 |
| *o*-Cresol | 31 | 115 | 191 | 410 |
| *m*-Cresol | 12 | 117 | 203 | 423 |
| *p*-Cresol | 35 | 110 | 202 | 435 |

Dezavantajele c. constau, între altele, în următoarele:

— o c. simplă nu asigură, în mod obişnuit, caracteristicile de puritate ale substanţei solide. Sînt necesare c. repetate (recristalizări) şi deci consumuri suplimentare importante de solvenţi, energie, utilităţi. În acest fel eficienţa economică a c. scade;

— produsul solid cristalin nu este rezultatul nemijlocit al c. decît în unele cazuri (c. din topituri, c. cu uscarea simultană etc.). Operaţii cum sînt filtrarea, centrifugarea, uscarea, succed adesea c.;

— operarea în sisteme eterogene solid-lichid este dificilă. Sînt necesare pompe de suspensie, conducte de diametre mari, cu trasee pe care să nu fie posibilă colmatarea cu solid depus, armături de construcţie specială, care să nu se înfunde, precauţii suplimentare la întreţinerea şi curăţirea recipienţilor, agitatoarelor, suprafeţelor de etanşare etc.;

— c. nu se poate aplica, în formele sale convenţionale, substanţelor ale căror solubilităţi scad cu creşterea temperaturii sau variază nesemnificativ cu acest parametru.

*STATICA* c. stabileşte relaţiile de echilibru între faza solidă cristalină şi soluţia, topitura, vaporii din care aceasta s-a format. Se studiază solubilităţile substanţelor pure, influenţa asupra acestor solubilităţi a temperaturii, presiunii, prezenţei altor substanţe. Se stabilesc formele cristaline posibile ale solidului (v. *Enantiotropie, Monotropie, Polimorfism*) şi caracteristicile transformărilor de fază ale solidului. Pentru c. din topituri, statica c. va studia punctele de solidificare şi influenţa diverşilor parametri asupra valorii lor. Pe baza acestor date, cunoscînd proprietăţile fizice ale substanţelor care fac obiectul c. (densitate, căldură specifică etc.) şi, de asemenea, efectele energetice ce însoţesc c., este posibilă o primă evaluare a operaţiei de c., şi anume: bilanţul de materiale (se deduce cantitatea de solvent necesar); randamentul c.; bilanţul termic (se evaluează cantităţile de energie care se consumă pentru realizarea condiţiilor necesare c.); intervale de operare pentru toţi parametrii; evaluarea consumurilor specifice de materii prime, energie, utilităţi. Utilizînd aceste informaţii se decide asupra tehnologiei care asigură obţinerea solidului cristalin în cantitatea şi cu caracteristicile dorite, cu consumurile de materiale şi energetice minime. Echilibrul solid-lichid, în sisteme monocomponente sau multicomponente este caracterizat grafic, frecvent, de diagrame plane ale căror curbe de echilibru mărginesc domeniile în care aceste sisteme sînt alcătuite din una sau mai multe faze.

*Echilibrul în sisteme monocomponente* este influenţat, conform legii fazelor, de doi parametri, temperatura şi presiunea. Diagramele cu aceste două coordonate reunesc regiunile în care substanţa este în stare solidă, lichidă sau gazoasă şi scot în evidenţă şi eventualele domenii în care substanţa prezintă, în fază solidă, forme cristaline diferite.

*Echilibrul în sisteme multicomponente* este dificil de reprezentat în plan. Pentru cazul sistemelor alcătuite din doi componenţi, legea fazelor indică trei grade de libertate (presiunea, temperatura, concentraţia). Pentru operaţia de c. interesează în mod obişnuit domeniile în care există fazele lichidă şi solidă. Echilibrul solid-lichid este puţin afectat de variaţia presiunii, astfel că, în mod obişnuit, acest parametru este îndepărtat din analiză. Diagramele pentru sisteme bicomponente care se folosesc curent în calculul c. au deci coordonatele temperatură-concentraţie. Utilizarea acestor diagrame rezultă din fig. 1. Sistemul benzen-naftalină, reprezentat în fig. 1, prezintă un eutectic la −3,5°C (18,9 % gravimetric naftalină). Sub această temperatură toate amestecurile celor două substanţe sînt în fază solidă. Răcirea unei soluţii de compoziţie şi temperatură corespunzătoare punctului *x* în diagramă, pînă la temperatura ce corespunde punctului *z*, nu produce o modificare a compoziţiei sistemului. Deoarece dreapta *xz* intersectează curba *liquidus*, răcirea modifică starea fizică a acestui sistem. Apare o fază solidă (naftalina) alături de o soluţie mamă de

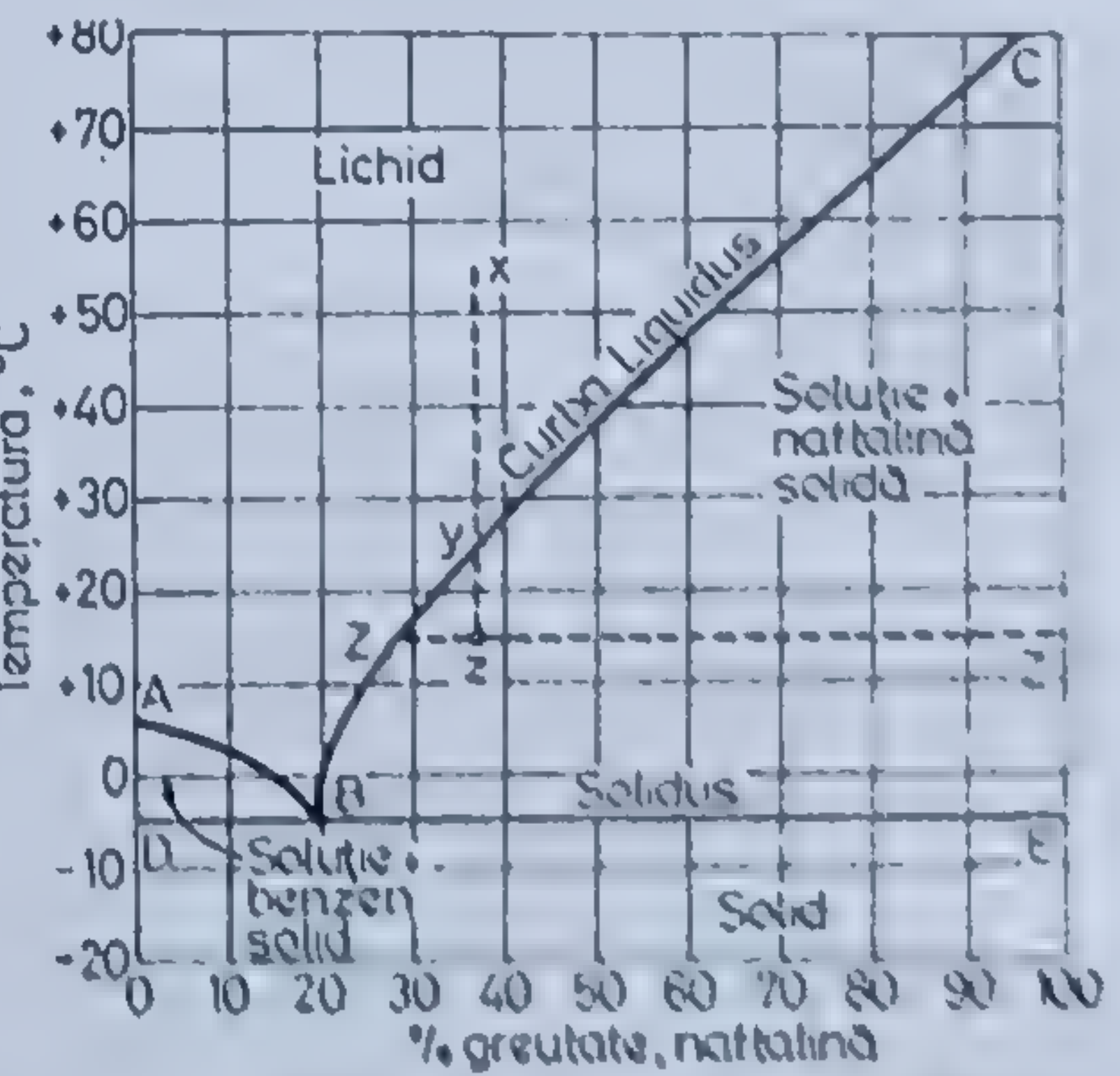


Fig. 1. Echilibrul fazelor în sistemul benzen-naftalină, la presiune atmosferică.

compoziţie corespunzătoare punctului Z de pe curba *liquidus*. În plus,

$$\frac{\text{masa cristalină de naftalină}}{\text{masa soluţiei}} = \frac{zZ}{zZ'} \tag{1}$$

Devine astfel posibilă estimarea cantităţii de cristale obţinute, necesară unui bilanţ de materiale. Echilibrul în sisteme tricomponente este stabilit de cunoaşterea a patru parametri: presiunea, temperatura, concentraţiile a doi din cei trei componenţi. Pe baza argumentelor prezentate anterior, se poate renunţa la parametrul presiune. În locul diagramelor tridimensionale ce ar trebui folosite, dar care sînt dificil de trasat şi de utilizat (fig. 2, *a*), se recurge la proiecţii plane, triunghiulare. Influenţa temperaturii este redată de curbe izoterme, prezentate în fig. 2, *b*. Sistemele constituite din cel puţin doi componenţi pot prezenta *eutectic* (amestec mecanic de cristale ale celor două sau mai multe substanţe), pot forma *compuşi chimici* de compoziţie bine definită (săruri duble, de exemplu), implicînd sau nu şi solventul (hidraţi, dacă solventul este apa; solvaţi, dacă este altă substanţă), sau pot depune *amestecuri solide* de compoziţie variabilă (soluţii solide).

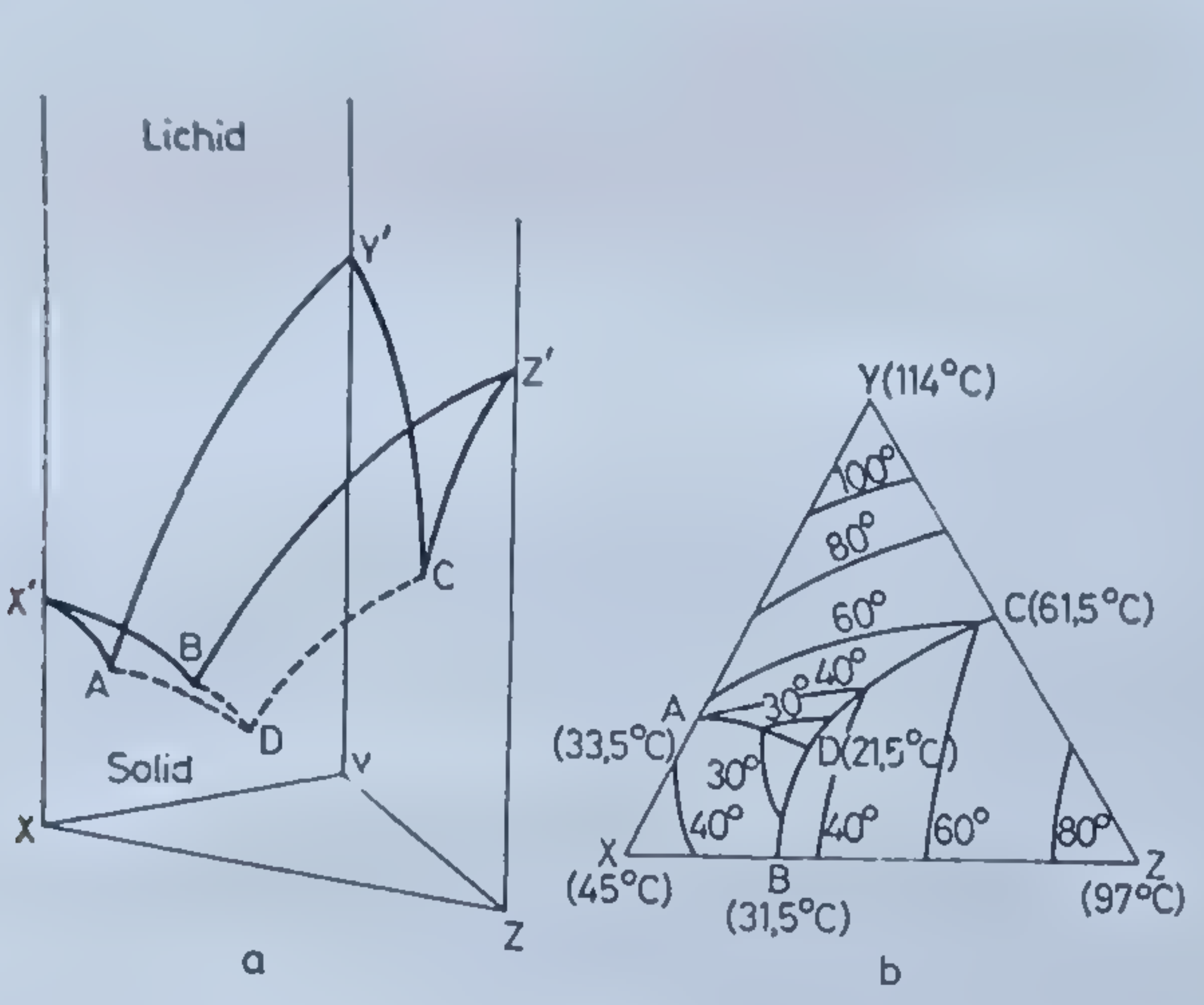


Fig. 2. Echilibrul fazelor în sistemul *o*-,*m*- şi *p*-nitrofenol: *a* — modelul spaţial; *b* — proiecţia pe triunghiul de bază.

*Efecte termice în* c. Transformarea de fază este însoţită de o variaţie a pantei curbei entalpiei libere (c. este o tranziţie de fază de ordinul 1). Ca urmare, c. este însoţită de un efect termic. La c. din topituri se eliberează căldura latentă de topire. Dizolvarea este însoţită de absorbţia sau (mai rar) de degajarea de căldură. Căldura de c. se ia egală cu căldura de dizolvare deşi aceasta constituie o aproximaţie. Efectul termic al dizolvării este definit ca variaţia entalpiei sistemului la dizolvarea izotermă a unei anumite cantităţi de substanţă pură (de exemplu, 1 kmol) într-un mare exces de solvent (fracţia molară a substanţei dizolvate să nu depăşească 0,01). Temperatura operaţiei este o valoare de referinţă (18°C sau 25°C). Disproporţia între cantitatea de solvent şi de solid dizolvat asigură condiţiile în care diluarea în continuare a soluţiei nu mai influenţează sensibil căldura de dizolvare. Această mărime apare deci ca o sumă de două efecte energetice, şi anume:

$$Q_{diz} = Q_{sat} + Q_{dil} \tag{2}$$

sau ca suma:

$$Q_{diz} = Q_c + Q_s \tag{3}$$

$Q_c$ are valori negative (pentru distrugerea reţelei cristaline se consumă energie), iar $Q_s$ este pozitivă. De aici şi posibilitatea ca dizolvarea să decurgă cu absorbţie sau degajare de căldură. C. fiind procesul invers dizolvării, aproximarea:

$$Q_{cr} \cong -Q_{diz} \tag{4}$$

este, în general, corectă. O relaţie riguroasă este:

$$Q_{cr} = -Q_{diz} + Q_{dil} \tag{5}$$

Efectul termic al c. dat de relaţia (4) va fi mai mare decît cel real, ceea ce asigură un factor de siguranţă în calcule. *Randamentul* c. Se estimează, folosind relaţia generală următoare: cantitatea maximă de cristale ce se poate obţine în condiţiile de c. specifice:

$$C_0 = \frac{GA[C_1 - C_2(1 - V)]}{1 - C_2(A - 1)} \tag{6}$$

Dacă substanţa cristalizează nesolvatată, $A = 1$. Randamentul practic al c. rezultă din raportarea cantităţilor de cristale efectiv obţinute la mărimea $C_0$.

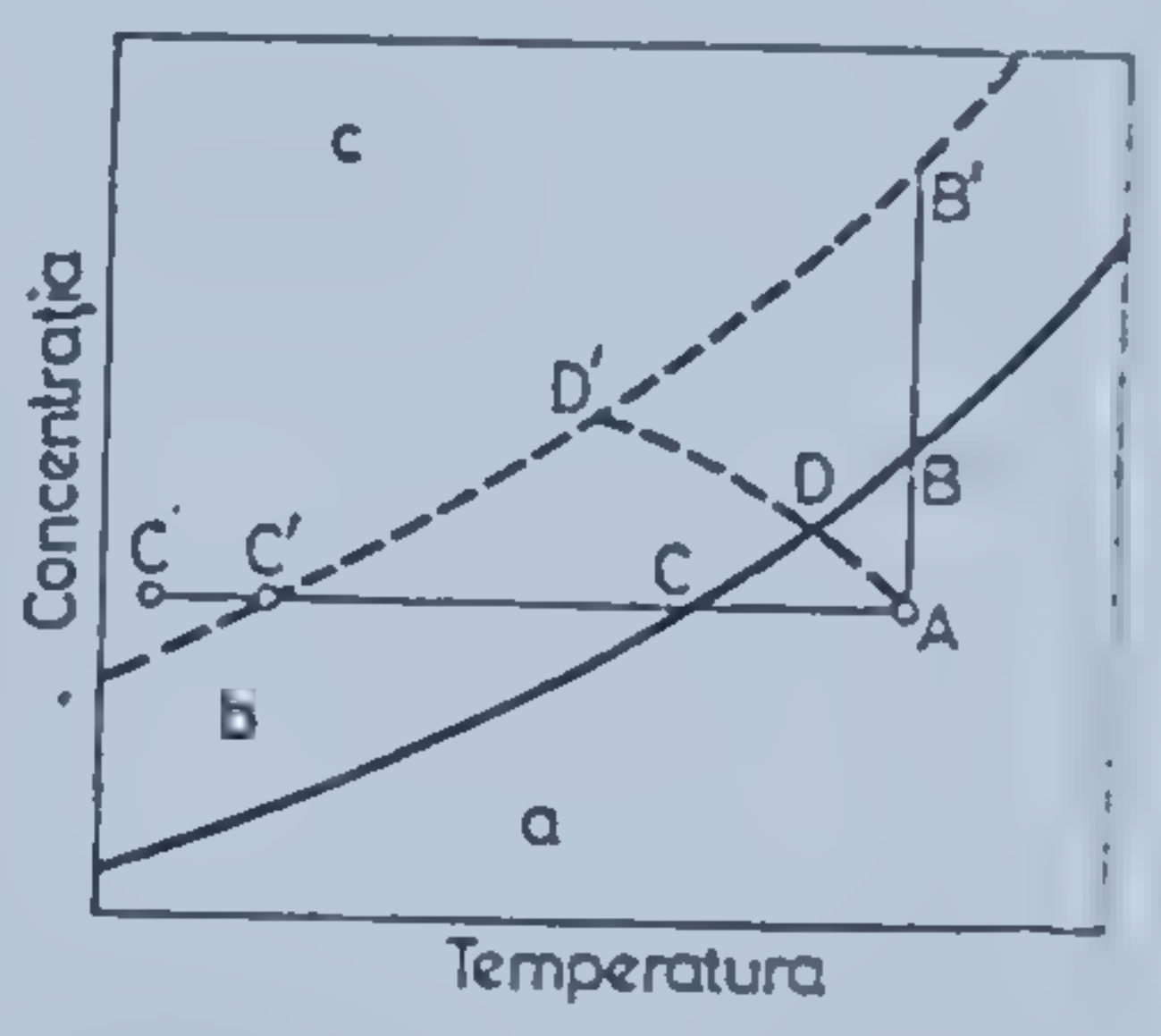


Fig. 3. Zone de suprasaturare în diagrama de solubilitate.

*SUPRASATURARE, SUBRĂCIRE.* O soluţie în echilibru cu faza solidă este saturată. Practic, prin răcirea lentă a unor soluţii curate (rolul impurităţilor este explicat în continuare) se pot atinge concentraţii ce depăşesc considerabil valorile de saturaţie. Ostwald (1897) caracterizează suprasaturarea *instabilă* (labilă), respectiv *metastabilă* ca referindu-se la soluţii în care depunerea fazei solide în absenţa unor nuclee cristaline solide are sau nu are loc. Într-o diagramă temperatură-concentraţie (fig. 3) se disting trei zone: zona *a*, de nesaturare, în care c. nu este posibilă; zona *b*, de suprasaturare metastabilă, în care depunerea cristalelor este condiţionată de existenţa unor nuclee (germeni) de c.; zona *c*, de suprasaturare instabilă, în care c. *poate* avea loc spontan, fără însă ca acest proces să fie inevitabil. Pe diagramă sînt puse în evidenţă şi trei posibilităţi de realizare a suprasaturării soluţiilor (detaliate pe larg în secţiunea referitoare la metode de c.). Dreapta $ACC'C''$ reprezintă răcirea fără pierdere de solvent (c. *izohidrică*). În prezenţa unor nuclee de c., aceasta începe în orice punct pe traseul $CC'C''$. În absenţa germenilor de c., este necesară adesea o subrăcire înaintată. Sînt semnalate cazuri cînd chiar îndeplinirea condiţiei de răcire avansată nu a dus la c. Faza lichidă îşi poate mări considerabil viscozitatea şi se solidifică sub forma unui material sticlos. Dreapta $ABB'$ reprezintă realizarea suprasaturării prin îndepărtarea unei cantităţi de solvent, prin evaporare izotermă (c. *izotermă*). Adesea, cele două procese, răcirea soluţiei şi evaporarea solventului, decurg simultan, lucru redat de traseul $ADD'$. În acest mod decurge c. *în vid*. Exprimarea suprasaturării, condiţie necesară pentru c., se poate face sub forma unei diferenţe de concentraţie:

$$\Delta C = C - C_{sat} \tag{7}$$

sau ca un raport (grad de suprasaturare):

$$S = \frac{C}{C_{sat}} \tag{8}$$

care în valoare relativă are expresia:

$$\sigma_c = \frac{\Delta C}{C_{sat}} = S - 1 \tag{9}$$

exprimată în fracțiuni de unitate sau procentual.
Subrăcirea topiturilor este condiția de realizare a c., similară suprasaturării soluțiilor. Cantitativ, exprimarea subrăcirii se face prin expresii asemănătoare relațiilor (7), (8), (9):

$$\Delta T = T^* - T \tag{10}$$

$$\Delta t = t^* - t \tag{11}$$

$$\sigma_T = \frac{\Delta T}{T^*} \tag{12}$$

$$\sigma_t = \frac{\Delta t}{t^*} \tag{13}$$

Se observă că:

$$\sigma_T \neq \sigma_t \tag{14}$$

Măsurarea suprasaturării și subrăcirii se face fie direct, măsurînd mărimile care le definesc (concentrație, temperatură), fie indirect, studiind variația unor mărimi corelate concentrației (temperaturii), cum ar fi viscozitatea, conductivitatea electrică, densitatea, indicele de refracție, variația temperaturii de fierbere etc. În instalațiile industriale, aceste mărimi rezultă și dintr-un bilanț de materiale al c., cunoscînd cantitățile și compozițiile fluxurilor de intrare și ieșire.

*MECANISMUL ȘI CINETICA CRISTALIZĂRII.* **C.** este rezultatul unor fenomene de transfer de masă, termic, de dinamică a fluidelor, adesea și de reacție chimică. Fiecare dintre aceste procese decurge cu o anumită viteză, desfășurarea sa condiționînd desfășurarea întregului proces (*cinetica* c.). Calculele cinetice permit evaluarea volumelor de aparate, ariilor de transfer etc., completîndu-se astfel calculul tehnologic al operației de c., început cu bilanțuri și consumuri (*statica* c.).

**Nucleația** condiționează nemijlocit începerea depunerii cristalelor în soluții suprasaturate sau în topituri subrăcite. Nucleația poate fi *primară* (pentru sisteme în care nu a început depunerea fazei solide) sau *secundară* (indusă de cristalele deja formate). Nucleația primară poate fi la rîndul ei *omogenă* (nucleele, germenii de c. apar spontan în soluție sau topitură) sau *eterogenă* (indusă de particule solide, impurități existente în sistem sau particule anume introduse). Apariția spontană a unui nucleu cristalin presupune formarea unui fragment de rețea cristalină alcătuită din cca 10 pînă la cîteva mii de particule elementare (molecule, ioni, atomi), fragment care să reziste redizolvării. Mecanismul apariției unui asemenea fragment nu este lămurit pe deplin. Se exclude posibilitatea formării prin ciocnirea simultană a unui mare număr de particule, prin analogie cu o reacție chimică. Există ipoteze conform cărora germenul cristalin se formează secvențial, prin creșterea în rețea ordonată, pornind de la un sistem inițial de două sau trei molecule, asemenea procesului de nucleație la condensare, ceea ce ar putea explica c. din topitură sau vapori. Pentru c. din soluții s-a propus și ipoteza conform căreia nucleul nu este un fragment al viitoarei rețele cristaline, ci un agregat caracterizat de o structură difuză, prezentînd, ca și un fragment de rețea, importante concentrări energetice. Expresii deduse pentru lucrul mecanic necesar alcătuirii unui nucleu confirmă următoarele observații experimentale: saturarea nu asigură formarea nucleelor (lucrul mecanic necesar în aceste condiții este teoretic, infinit); nucleația este posibilă la orice grad de suprasaturare. Principalii parametri care influențează viteza procesului de nucleație sînt temperatura, gradul de suprasaturare și tensiunea interfacială a substanțelor din sistemul studiat. S-a propus o expresie de tip Arrhenius pentru viteza de nucleație, expresie confirmată experimental:

$$W_N = F\,exp\left[-\frac{16\,\pi\,\sigma^3 v^2}{3k^3\,T^3\,(\ln S)^2}\right],\ \frac{\text{nuclee}}{\text{s. cm}^3} \tag{15}$$

Pentru topituri se obțin expresii similare. Anomalii în viteza de nucleație au fost explicate, pentru topituri, prin modificarea substanțială a viscozității fazei omogene datorită subrăcirii, ceea ce restrînge mobilitatea moleculelor. Dificultatea de a investiga experimental detaliile nucleației primare spontane au condus la construirea și utilizarea unor relații empirice. Considerînd $\tau$, timpul scurs între amestecarea a două soluții care reacționează și apariția precipitatului și, $C$, concentrația inițială a soluției suprasaturate:

$$\tau = a\,C^{1-p} \tag{16}$$

$p$ fiind numărul de molecule din nuclee (considerate de dimensiuni constante). În aceste ipoteze, $p$ poate fi estimat din date experimentale; $a$ este o constantă. Viteza nucleației este influențată într-o măsură dificil de redat cantitativ de factori cum sînt conținutul de impurități solubile, agitarea, ultrasunetele, cîmpul electric sau magnetic, iradierea radioactivă. Nucleația indusă, primară sau secundară, este procedeul obișnuit de declanșare a c. În soluțiile apoase considerate curate, există cca $10^6-10^8$ particule solide într-un $cm^3$. Purificări avansate reduc acest număr la cca 1000 într-un $cm^3$, număr suficient totuși ca să constituie centri de c. Aceste particule (heteronuclee) sînt cristale de mici dimensiuni, avînd aceeași compoziție cu produsul cristalin dorit sau aparținînd unor substanțe izomorfe. De exemplu, folosirea cu succes a iodurii de argint pentru provocarea ploilor artificiale se explică prin structura similară a cristalelor de AgJ și gheață. Praful atmosferic poate, de asemenea, constitui heteronuclee. Dimensiunile acestor heteronuclee influențează viteza de nucleație. Se consideră că activitatea maximă o au germenii de 0,1—1 microni. Mici accidente, excrescențe, zgîrieturi ale suprafețelor recipientelor în care are loc c. constituie zone în care se declanșează c. (probabil datorită reținerii în aceste locuri a cristalelor din operații precedente). Există și ipoteza unei acțiuni cvasicatalitice a suprafețelor recipientelor pentru formarea nucleelor, concentrările energetice pe aceste suprafețe fiind favorabile nucleației. Transformarea de fază, constituirea și creșterea cristalelor poate decurge și prin alt mecanism decît cel descris. Apariția nucleelor de c., a particulelor solide cristaline într-o masă omogenă fluidă, este însoțită de o variație semnificativă a proprietăților intensive ale sistemului (temperatură, concentrație, presiune, densitate), concentrată într-un spațiu restrîns, o discontinuitate, identificată cu interfața solid-fluid. Există și posibilitatea unor transformări continue. Parametrii intensivi ai sistemului se pot modifica treptat, într-un spațiu extins (descompunere spinodală). De exemplu, în sisteme caracterizate de valori mari ale suprasaturării, interfața dintre nucleul cristalin și faza fluidă din care acesta s-a format este mai difuză, de grosime mai mare, diferențele de proprietăți între faze sînt mai puțin importante. Situația corespunde, din punct de vedere termodinamic unui punct de inflexiune în variația energiei libere a sistemului (punct spinodal). Locul geometric al acestor puncte, cînd temperatura variază este curba spinodală (fig. 4). Pe măsura apropierii de punctul spinodal, energia necesară constituirii nucleului solid scade pînă la anulare, dar în aceste condiţii nucleul cristalin nu mai poate fi înţeles ca un fragment al viitoarei reţele solide ci mai curînd ca o fluctuaţie a proprietăţilor sistemului,

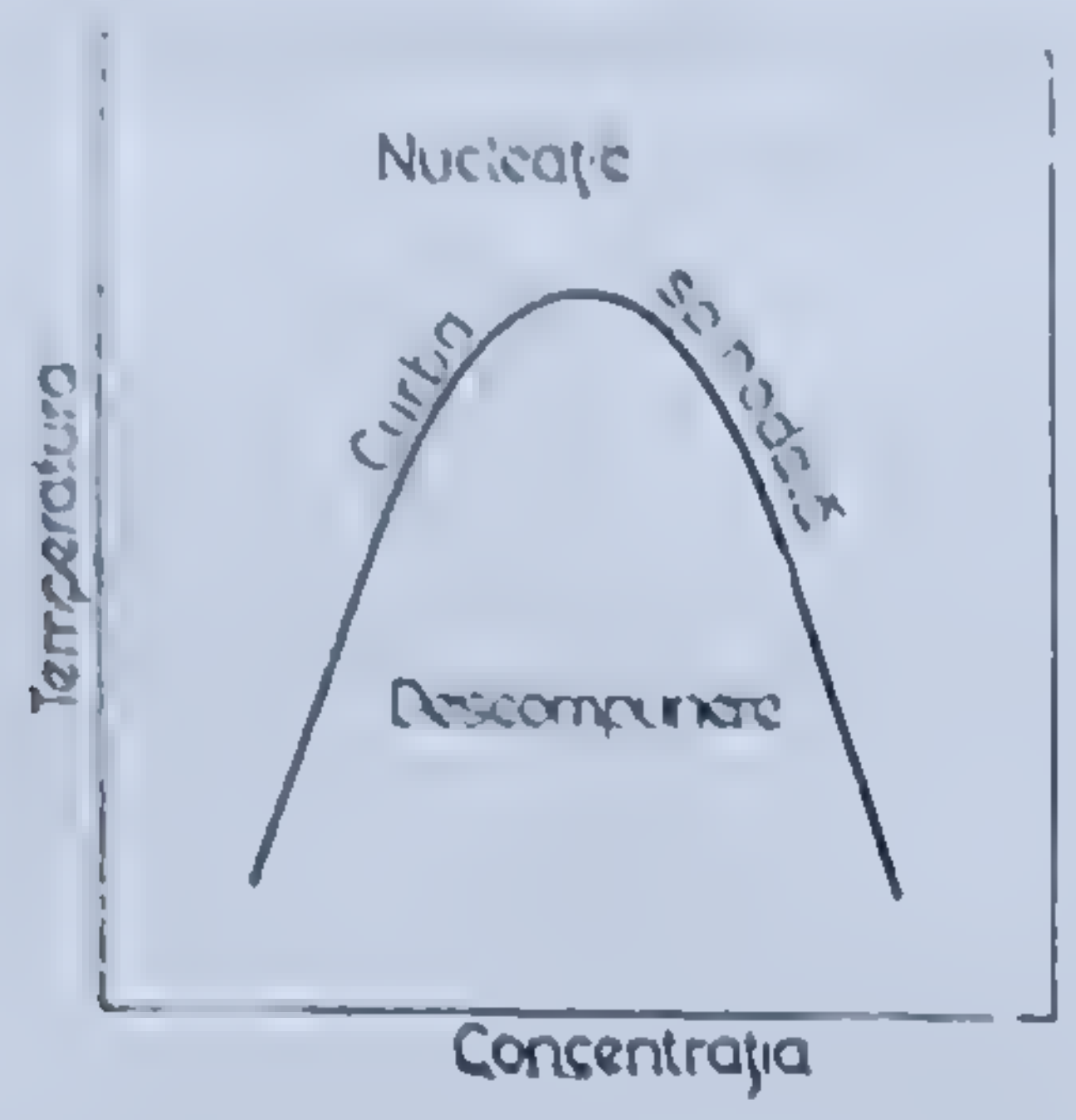


Fig. 4. Curba spinodală.

redusă în valoare şi extinsă în spaţiu. În fig. 4, zona de nucleaţie corespunde regiunii în care transformarea de fază nu este posibilă fără acest fenomen. În zona de descompunere spinodală, orice separare a fazelor produce o scădere a energiei libere a sistemului; etapa de nucleaţie nu mai apare ca necesară. Delimitarea celor două zone este realizată de curba spinodală.

**Creşterea cristalelor.** Forma unui cristal de o anumită simetrie corespunde unui nivel minim al energiei sale libere de suprafaţă (Gibbs, 1878). Pe baza acestei ipoteze, se poate afirma că valorile specifice ale energiilor superficiale sînt proporţionale cu viteza de creştere a feţelor, măsurată normal pe aceste feţe. În cursul creşterii se dezvoltă cu precădere feţele care cresc cel mai lent, celelalte cresc rapid pînă ce ajung la un plan care creşte lent şi dispar. Conform fig. 5, zonele *a*, *b*

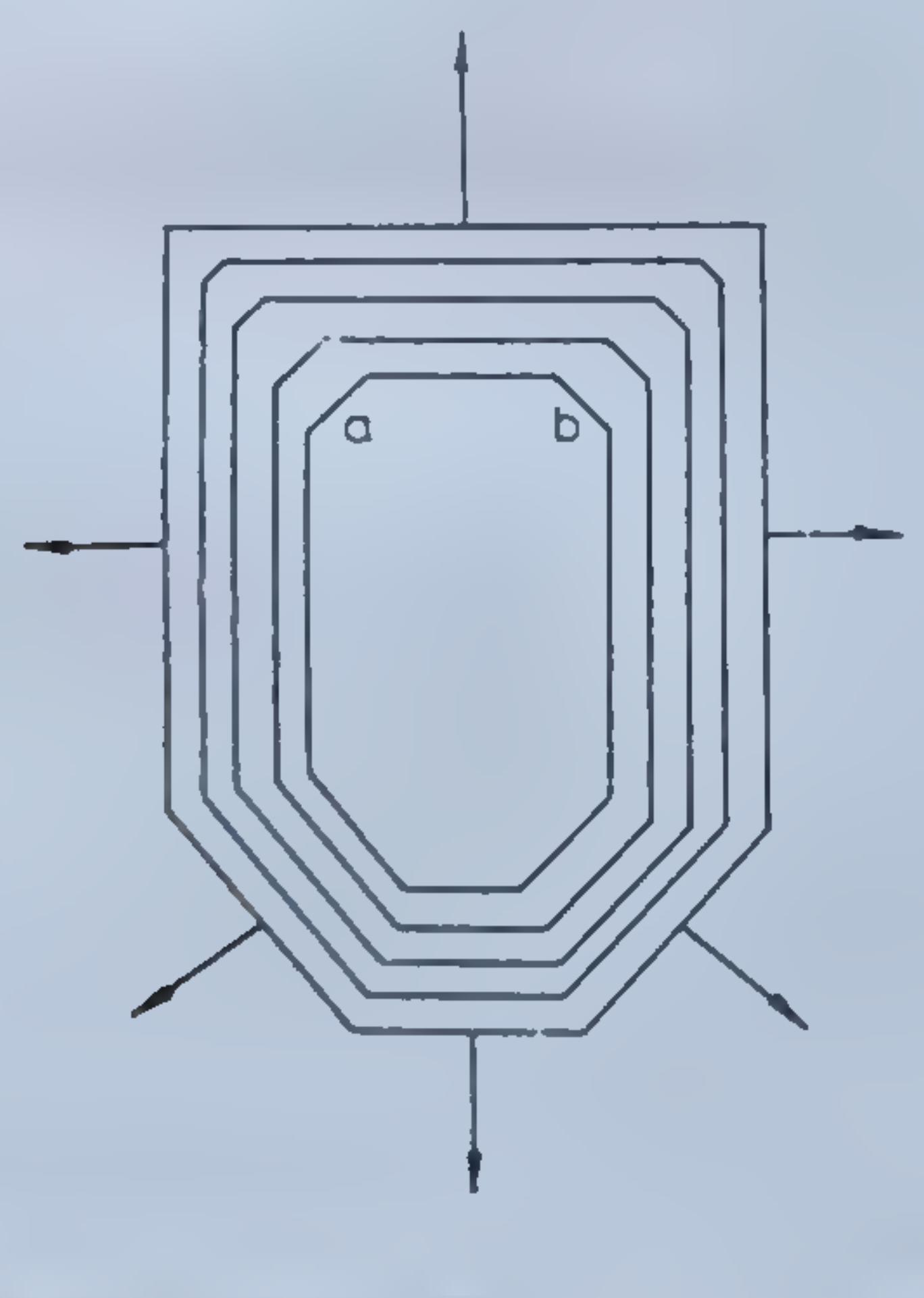


Fig. 5. Creşterea unui cristal. Feţele *a*, *b*, crescînd mai repede, dispar.

dispar treptat. O extensie a acestor consideraţii afirmă că stările stabile termodinamic ale feţelor cristalelor nu sînt cu necesitate plane; ele pot fi şi curbe, ceea ce modifică definiţia dată vitezei de creştere. Totuşi, aceste teorii întîmpină dificultăţi de confirmare experimentală. Plecînd de la alte ipoteze, Volmer (1939) elaborează teoria stratului de adsorbţie, care presupune existenţa, la suprafaţa cristalului a unui strat bidimensional adsorbit, de o grosime probabilă între 10—100 Å, format din particule pe cale de a se integra structurii cristaline. Pentru ca un plan al cristalului să crească pe direcţia normalei sale, trebuie mai întîi ca pe acest plan să se constituie un nucleu bidimensional, care se dezvoltă datorită proceselor din stratul adsorbit descris. Pentru suprasaturări scăzute, evidenţe experimentale nu concordă cu concluziile nucleaţiei superficiale. Frank (1949) presupune că procesul de creştere nu are la bază şi nu se dezvoltă după o geometrie unică, sugerată de simetria cristalului, şi că sînt posibile imperfecţiuni, fracturi, dislocări ale planelor. În urma apariţiei unor accidente superficiale de acest fel, cristalul creşte în spirală, proces care nu mai are drept consecinţă apariţia planurilor cristaline şi deci nu mai necesită ipoteza nucleaţiei superficiale a lui Volmer. O măsură cantitativă pentru viteza de creştere în spirală a cristalelor, din fază de vapori, este:

$$w_{cc} = A\sigma_c^2 \tanh\left(\frac{\beta}{\sigma_c}\right) \qquad (17)$$

factorii $A$ şi $\beta$ depinzînd de temperatură şi de alţi parametri. Extensia la c. din topituri sau soluţii este dificilă, datorită viscozităţilor şi coeficienţilor de difuzie foarte diferiţi în aceste situaţii. Teoriile cinematice presupun existenţa unui nucleu superficial care condiţionează dezvoltarea unei trepte pe suprafaţa cristalului. Poziţia acestei trepte se schimbă apoi, datorită atît adăugării de noi unităţi cristaline, cît şi datorită dizolvării. Conform teoriilor difuzionale, procesul de creştere a cristalelor este mai complex; etapele sale pentru o soluţie din care cristalizează ioni solvataţi ar putea fi (v. şi fig. 6): migraţia difuzională a ionilor solvataţi prin stratul limită constituit la suprafaţa cristalului; difuzia ionilor solvataţi prin stratul de adsorbţie, nemijlocit legat de suprafaţa solidă; difuzia ionilor pe suprafaţă; desolvatare (parţială sau totală): integrarea ionilor în reţeaua solidă, cristalină; difuzia moleculelor de solvent eliberate la desolvatare, în direcţie inversă, prin stratul adsorbit; difuzia moleculelor de solvent prin stratul limită, spre masa mare de soluţie. Ecuaţii derivate din considerarea etapelor individuale permit o confruntare cu măsurători experimentale. Expresiile globale de viteză sînt similare cineticilor ce descriu alte fenomene constituite din faze inseriate, de exemplu, cele ale proceselor catalitice eterogene (teoria Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson). Simplificări rezultă considerînd că una sau mai multe dintre etapele enumerate decurg mult mai repede decît celelalte. Se defineşte un factor de eficacitate:

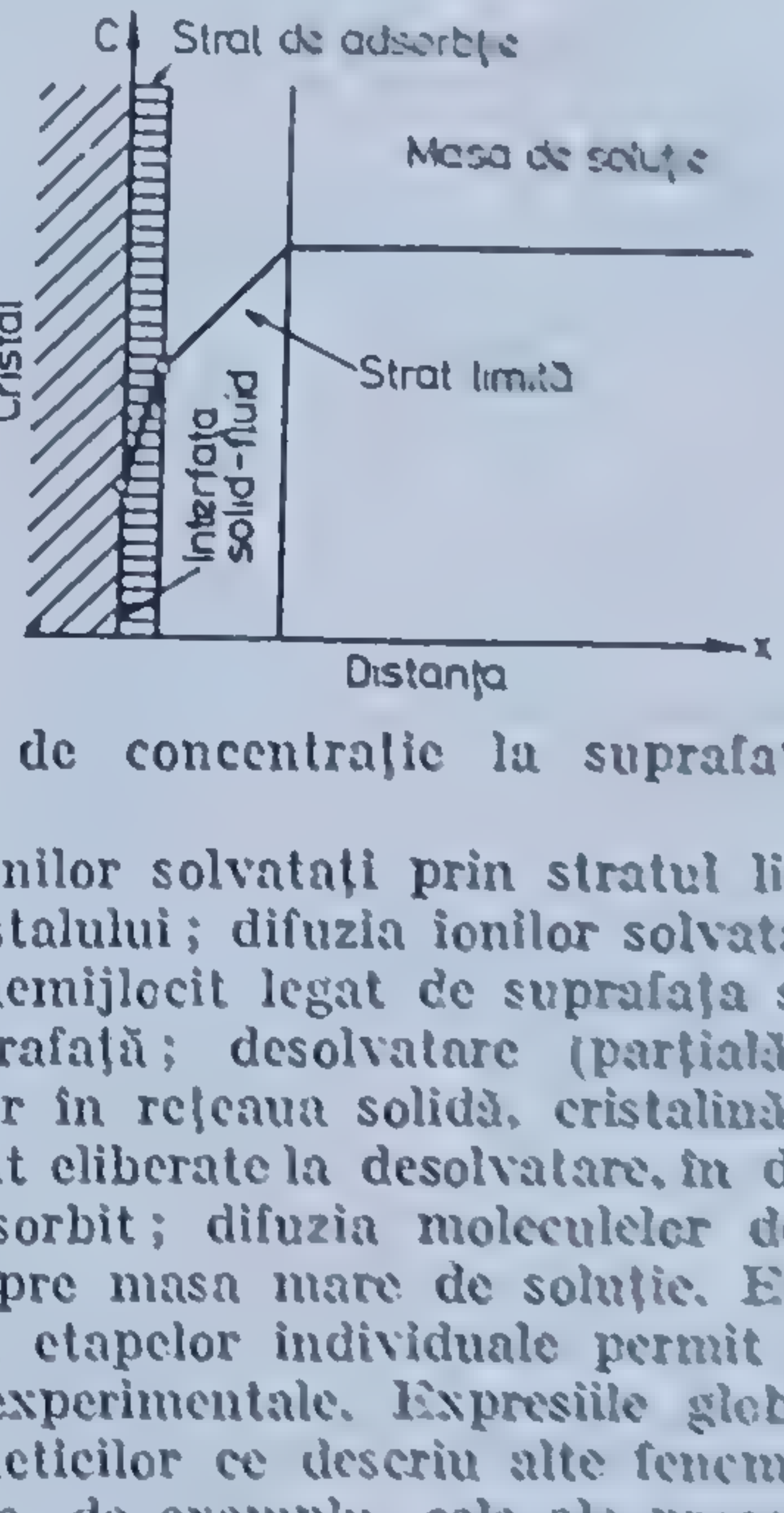


Fig. 6. Profil de concentraţie la suprafaţa cristalului.

$$\eta_c = \frac{\text{viteza de creştere globală măsurată}}{\text{viteza de creştere dacă suprafaţa solidă ar fi expusă condiţiilor din masa mare de soluţie}} \qquad (18)$$

care este o măsură a limitărilor impuse procesului de creştere de etapele descrise. Expresii generale pentru viteza de creştere a cristalelor, deşi există, nu sînt unanim acceptate. În condiţii specificate de suprasaturare, temperatură, agitare, o viteză globală $v_g$, exprimată în masă cristalină depusă în unitatea de timp pe unitatea de suprafaţă a cristalului, este:

$$v_g = K_g(\Delta C)^n \quad \text{kg/s.m}^2 \qquad (19)$$

relație care poate fi folosită în calcule practice dacă se cunosc $K_G$ și $n$. Există relații empirice pentru determinarea lui $K_G$. Valori uzuale pentru $n$ se situează în domeniul 1,5 – 2. *Viteza globală a procesului de c. din topituri.* Fenomenul este condiționat de viteza de transfer termic de la suprafața cristalului spre topitură. Eliberarea căldurii de cristalizare face ca, în cazul general, suprafața cristalului să aibă o temperatură mai ridicată (fig. 7). Ecuațiile deduse din analiza transferului termic sînt similare ecuației (19), dar diferența de concentrație este substituită printr-o diferență de temperatură (măsură a subrăcirii). Exponentul $n$ are pentru topituri valori uzuale cuprinse între 1,5—2,5. În tabelul 2 se redau valori globale medii pentru viteza liniară de creștere (pe direcția normalei).

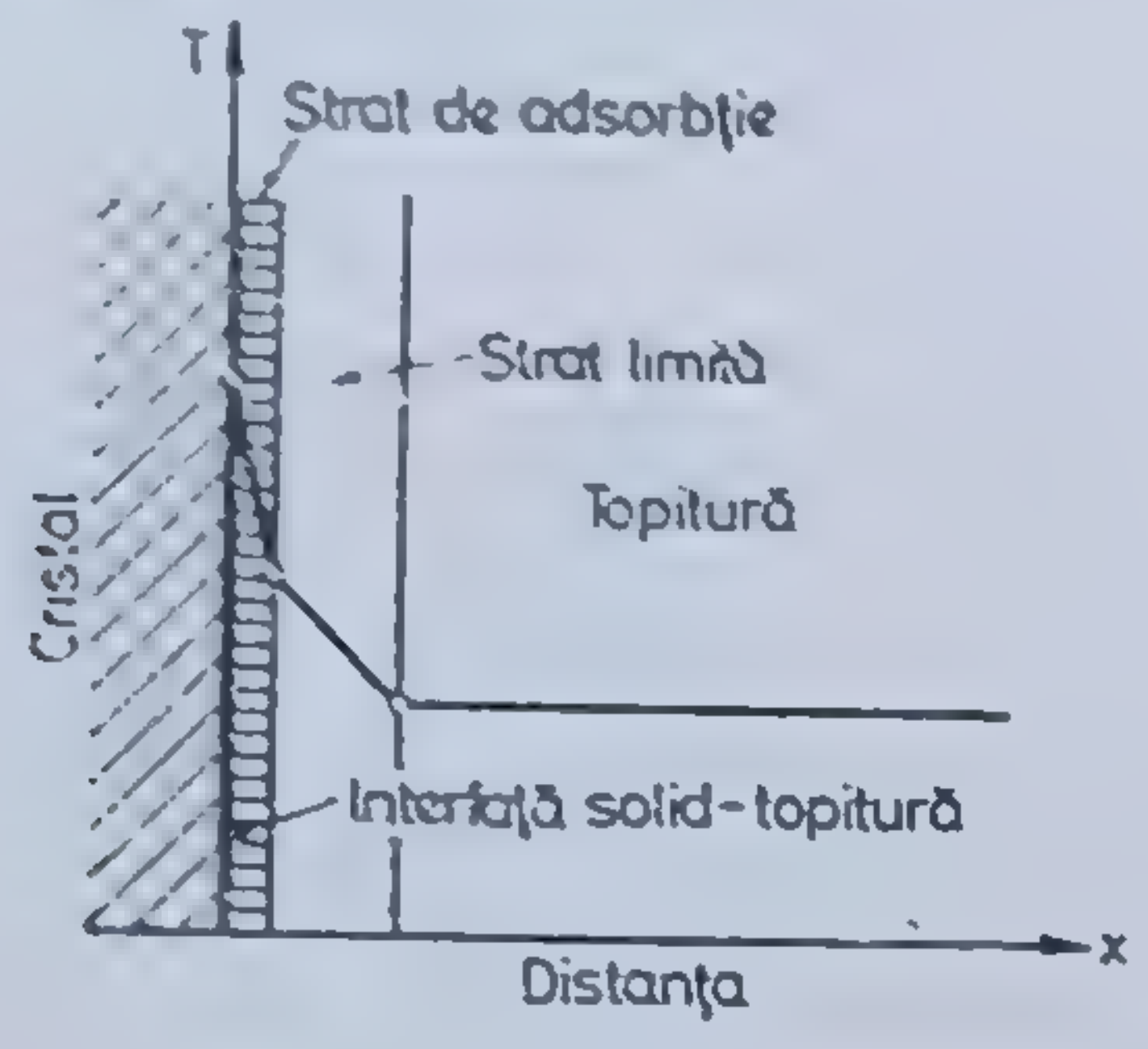


Fig. 7. Profil de temperatură la suprafața cristalelor la cristalizarea din topitură.

*Tabelul 2*

**Viteze liniare de creștere a cristalelor**

| Substanța | Temperatura °C | Suprasaturarea | Viteza de creștere m/s |
|---|---|---|---|
| Sulfat de amoniu | 30 | 1,05 | $2,5 \cdot 10^{-7}$ |
| | 60 | 1,05 | $4 \cdot 10^{-7}$ |
| | 90 | 1,01 | $3 \cdot 10^{-8}$ |
| Sulfat de potasiu | 20 | 1,09 | $2,8 \cdot 10^{-8}$ |
| | 20 | 1,18 | $1.4 \cdot 10^{-7}$ |
| | 30 | 1,07 | $4,2 \cdot 10^{-8}$ |
| | 50 | 1,06 | $7 \cdot 10^{-6}$ |
| | 50 | 1,12 | $32 \cdot 10^{-8}$ |
| Clorură de sodiu | 50 | 1.002 | $2,5 \cdot 10^{-8}$ |
| | 50 | 1,003 | $6,5 \cdot 10^{-8}$ |
| | 70 | 1,002 | $9 \cdot 10^{-8}$ |
| | 70 | 1,003 | $1,5 \cdot 10^{-7}$ |
| Zahăr | 30 | 1,13 | $1,1 \cdot 10^{-8}$ |
| | 30 | 1,27 | $2,1 \cdot 10^{-8}$ |
| | 70 | 1,09 | $9,5 \cdot 10^{-8}$ |
| | 70 | 1,15 | $1,5 \cdot 10^{-7}$ |

**Factorii care influențează apariția și creșterea cristalelor.** *Agitarea* este curent folosită pentru provocarea c. Apariția cristalelor de gheață în apă liniștită poate avea loc și la subrăciri considerabile (peste 5 grade) în timp ce agitarea declanșează c. la cca 0,5 grade subrăcire. Creșterea agitării nu este simplu corelată cu tendința de nucleație și cu debutul c. Există situații în care creșterea agitării, într-un anumit domeniu, scade tendința de nucleație (cazul soluțiilor apoase de $MgSO_4$, $NaNO_3$ și altele). Fenomenul este explicat prin distrugerea, la anumite caracteristici ale curgerii, a ansamblurilor de particule cu un grad avansat de ordonare care însă nu pot fi considerate cristale.

*Impuritățile* de felul substanțelor coloidale (gelatina) sau agenților tensioactivi inhibă semnificativ tendința de nucleație. Același efect îl prezintă și ionii străini din soluție. Efectul inhibitor crește cu sarcina cationului, de exemplu, în seria $Na^+ < Ni^{2+} < Al^{3+} < Fe^{3+} < Cr^{3+}$. În cursul fazei de creștere a cristalelor, rolul și influența impurităților sînt și mai complexe. Ele pot modifica structura și caracteristicile soluției și ale straturilor aderente la cristal, intervenind deci în cinetica de difuzie și de adsorbție, pot altera echilibrul și condițiile de suprasaturare (subrăcire), pot influența etapa de creștere a rețelei. În funcție de concentrația impurităților, efectul poate fi o creștere sau o scădere a vitezei procesului. Explicarea acestor fenomene se bazează pe un eventual ion comun al impurității cu substanța ce cristalizează, cîmpul electric al ionilor impurității, dimensiunea și sarcina acestor ioni etc. Ionii voluminoși, puternic solvatați au un efect de „diluare'', întîrziind creșterea cristalelor. Adsorbția unor ioni străini blochează zone ale suprafeței cristalului. Nu există teorii unitare care să prevadă și să explice rolul complex al impurităților asupra c.

*Dimensiunea cristalelor* indică o variație importantă a vitezei lor de creștere. Cristalele cu dimensiuni de ordinul de mărime al germenilor de c. cresc lent, lucru explicat prin combinarea creșterii și redizolvării într-un proces competitiv (*efect Gibbs-Thomson*). Pentru cristalele mari, se consideră că viteza de creștere este constantă, lucru care rezultă și din relația (19).

*Temperatura.* Acest parametru influențează c., dizolvarea, transferul termic, transferul de masă. Sînt folosite expresii de tip Arrhenius pentru constantele din ecuațiile c. Experimental, se confirmă faptul că diferite etape sînt sensibile în mod diferit la temperatură. Astfel, variația temperaturii poate face să se schimbe etapa determinantă de viteză a procesului global.

*Condițiile de* c. *și calitatea produsului.* Proprietățile geometrice și granulometrice ale masei cristaline sînt sensibil influențate de metoda de obținere. Cristale aparținînd aceleiași clase pot avea aspect diferit (tablete, ace, granule). Răcirea rapidă favorizează, de regulă, o direcție de creștere, în dauna celorlalte. În aceste condiții, cristalele alungite prezintă o capacitate mai mare de disipare a căldurii. Este cazul cel mai răspîndit pentru c. din fază de vapori. Tot astfel se explică și formarea ramificațiilor, dendritelor, arborescențelor aciculare (v. *Cristal*). Diferiți solvenți conduc la aspecte diferite ale masei cristaline, fără a modifica însă sistemul de c. Naftalina cristalizează din ciclohexan sub formă aciculară. Prin c. din metanol se obțin tablete. O influență similară au *p*H-ul soluției, gradul de suprasaturare și adăugarea de impurități. Prezența unor ioni de $Pb^{2+}$ produce cristale mari de halogenuri alcaline, efect folosit industrial. Aceste adaosuri (pe lîngă produși ionici se folosesc și coloranți, agenți tensioactivi) sînt adesea de ordinul 1—100 ppm. În multe tehnologii, aspectul și mărimea cristalelor nu este lăsat pe seama hazardului. Cum nu există o teorie care să prevadă efectele adaosurilor, se fac experimentări la scară de laborator și pilot. Astfel, împiedicarea depunerilor de sulfat de calciu pe pereții cazanelor de abur și apă caldă se face prin adăugarea, în apa circulată, a unor săruri (fosfați) care împiedică nucleația și modifică geometria cristalelor de $CaSO_4$. Cristale mari de sulfat de sodiu hidratat se obțin prin folosirea în cursul c. a unor agenți tensioactivi (acizi sulfonici și derivați). Apariția acelor de gheață în înghețată este inhibată prin adaosurile de carboxi-metil-celuloză.

*Incluziunile* sînt acele spații din cristale ocupate de impurități (solide, lichide sau gazoase). Cunoscută și în alte domenii (geologie), problema incluziunilor este de importanță mare și pentru industria chimică. Masele cristaline obținute din soluții apoase conțin cca 0,5% apă sub formă de incluziuni. Puritatea unor produse chimice, dar și a unor alimente (zahărul, de exemplu) sau medicamente, este afectată de acest fenomen. Apariția incluziunilor ține de desfășurarea c. O creștere rapidă a cristalelor, apariția arborescențelor, a dendritelor izolează mici volume în care este reținută soluție. Impuritățile care, adsorbite pe cristal, blochează creșterea zonei respective, conduc și ele la apariția acestui fenomen, prin dezvoltarea inegală a cristalelor. Îndepărtarea incluziunilor, operaţie ce prezintă dificultăţi mari, se realizează prin măcinarea şi/sau uscarea avansată a solidului; are loc o migraţie, o difuzie a lichidului spre suprafaţa cristalelor, unde se evaporă. Măcinarea tinde să distrugă spaţiile închise în urma creşterii cristalelor.

*Îmbătrînirea şi aglomerarea cristalelor.* În contact cu soluţia mamă, cristalele mici se redizolvă, astfel că, pe măsura trecerii timpului, granulometria produsului cristalin se modifică. Dizolvarea decurge diferit pentru dimensiuni diferite de particule (efect Gibbs-Thomson, menţionat). Caracteristicile unor preparate biologice şi farmaceutice sînt modificate folosind influenţa combinată a îmbătrînirii şi temperaturii. Aglomerarea cristalelor de mici dimensiuni în agregate se datoreşte existenţei unor resturi de soluţie mamă sau solvent de spălare, pe suprafaţa cristalelor. În urma evaporării, materialul solid depus sudează cristalele primare adiacente, formînd o structură spaţială. Resturi de lichid pot apărea pe suprafeţele cristalelor şi datorită unor efecte termodinamice locale, cum sînt condensarea capilară, diferenţe de presiuni parţiale între vaporii de apă atmosferici şi presiunea de vapori a apei la suprafaţa cristalelor sau a apei conţinute în cristalele substanţelor hidratate. Prin uscare avansată, depozitare corespunzătoare, adăugare de substanţe insolubile (talc, fosfat de calciu) sau hidrofobe (stearaţi), prin dirijarea c. spre obţinerea unor cristale de dimensiuni mari, efectele aglomerării sînt împiedicate sau diminuate.

*TEHNICI DE* **C.** În general, tehnicile de c. conţin aspecte legate de organizarea tehnologică a operaţiilor de c. pentru a realiza separarea dorită.

**C. simplă** nu este de obicei suficientă pentru obţinerea unui produs cristalin de caracteristici specificate. Se impune repetarea c., recurgerea la *recristalizare*. Puritatea produsului final creşte cu numărul c. repetate, dar randamentul în produs util scade în acest fel.

**Recristalizarea** (fig. 8) evidenţiază aceste două tendinţe. Pornind de la un amestec de două substanţe ($A$, mai puţin solubilă, şi $B$, impuritate solubilă), prin efectuarea c. notate cu *1* se obţine soluţia mamă $M_1$ şi masa cristalină $C_1$, mai bogată în $A$ şi mai săracă în $B$decît amestecul iniţial. Adăugarea de solvent $S$ şi repetarea c. de $n$ ori produce cristalele $C_n$ în care $A$ este practic pur, dar în cantitate mult redusă faţă de cel introdus. Soluţiile mame $M_1, M_2, \ldots, M_n$ conţin toate produs $A$ nerecuperat.

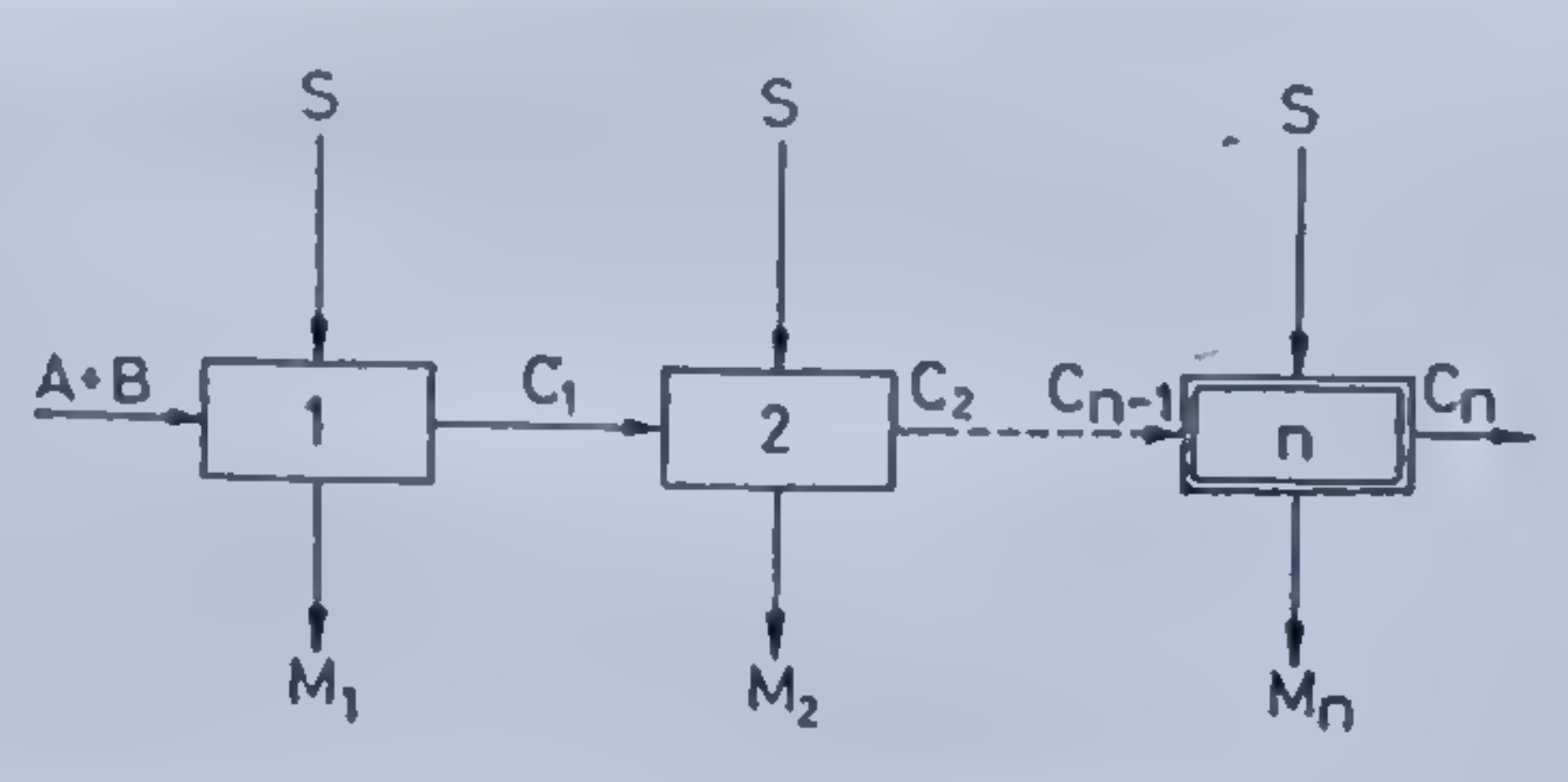


Fig. 8. Recristalizare.

**Recristalizarea cu contact multiplu în contracurent** (fig. 9) încearcă să recupereze aceste pierderi. Pe parcursul operaţiei, soluţiile mame se concentrează şi se cristalizează şi ele. De asemenea, cristalele se amestecă cu soluţia mamă şi procesul continuă. Sub nodurile reţelei au fost trecute fracţiunile de $A$ din cantitatea prezentă iniţial, care se regăsesc în fiecare fază a recristalizării. Scheme mai complexe, derivate pe acelaşi principiu, folosesc îndepărtarea, pe parcursul operaţiilor de c., a extremităţilor rîndului *i* (cristalele $C_i$ şi soluţia mamă $M_i$) dacă sînt de o puritate impusă.

**C. fracţionată** este rezultatul observaţiei că solubilităţile substanţelor se influenţează reciproc în amestecuri. Asupra acestei influenţe acţionează şi temperatura, crescînd sau atenuînd diferenţele de solubilitate. Un exemplu este cazul separării unui amestec de clorură şi azotat de sodiu prin c. fracţionată. La 20°C, solubilităţile substanţelor pure sînt 36 g NaCl şi 88 g $NaNO_3$, la 100 g apă. Solubilitatea amestecului (în prezenţa unui exces din săruri) este de 25 g NaCl şi 59 g $NaNO_3$ la 100 g apă. La temperatura de 100°C, solubilităţile substanţelor pure sînt de 40 g NaCl şi 176 g $NaNO_3$ iar a amestecului, 17 g NaCl şi 160 g $NaNO_3$ la 100 g apă. Răcind o soluţie saturată de la 100°C la 20°C, sistemul devine nesaturat în NaCl, dar suprasaturat în $NaNO_3$, care astfel se separă sub formă de cristale pure. **C.** fracţionată se poate baza şi pe cinetica diferită a c. substanţelor dintr-un amestec. Similitudinile dintre acest procedeu şi rectificare merg pînă la folosirea unor diagrame de tip McCabe-Thiele pentru calculul tehnologic al instalaţiilor (v. *Rectificare*). O schiţă de principiu a unei instalaţii de c. fracţionată pentru producerea de azotat de bariu 95% şi de azotat de plumb 95% dintr-un amestec iniţial de 50% în fiecare compus este prezentată în fig. 10.

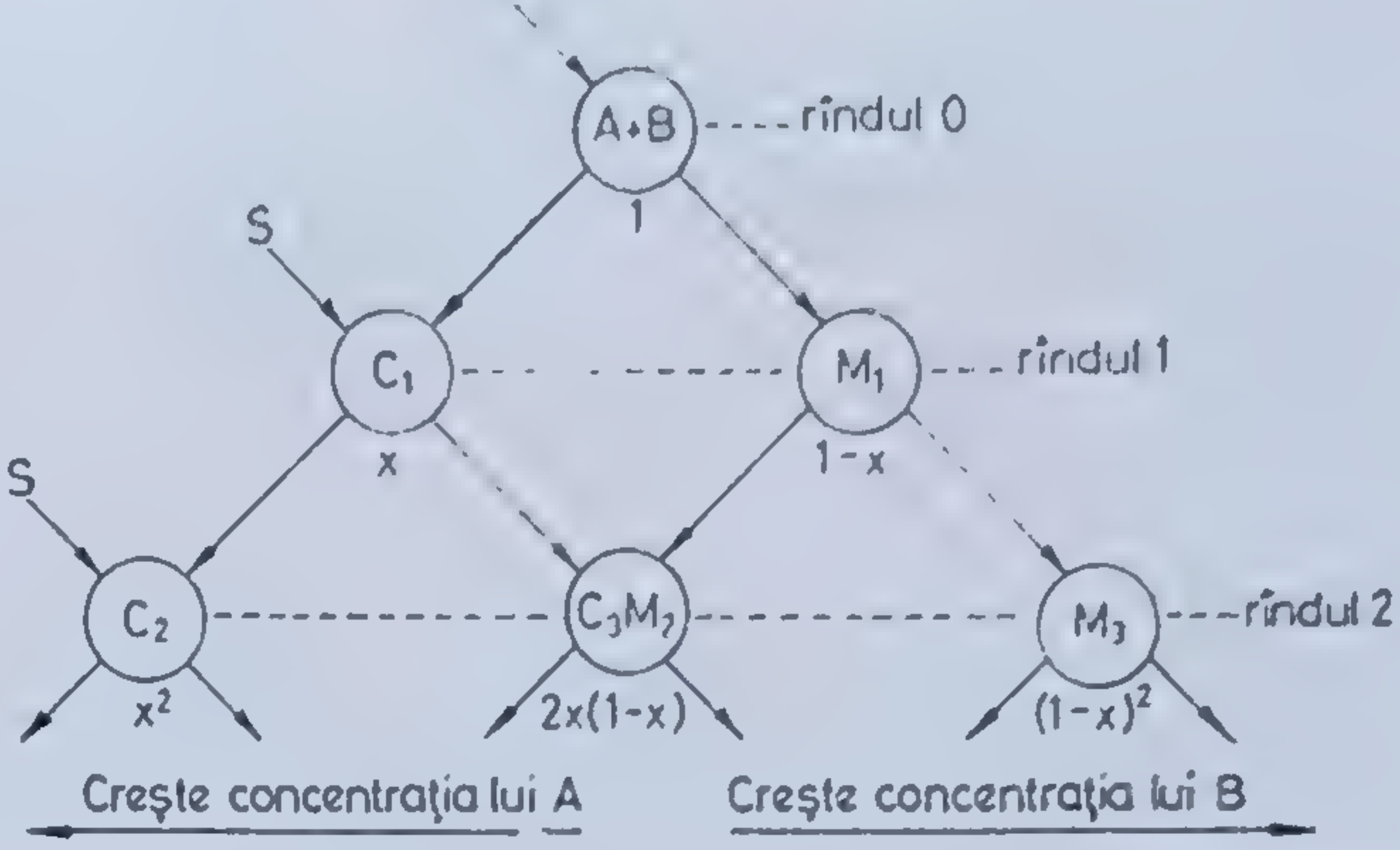


Fig. 9. Recristalizare cu contact multiplu, în contracurent.

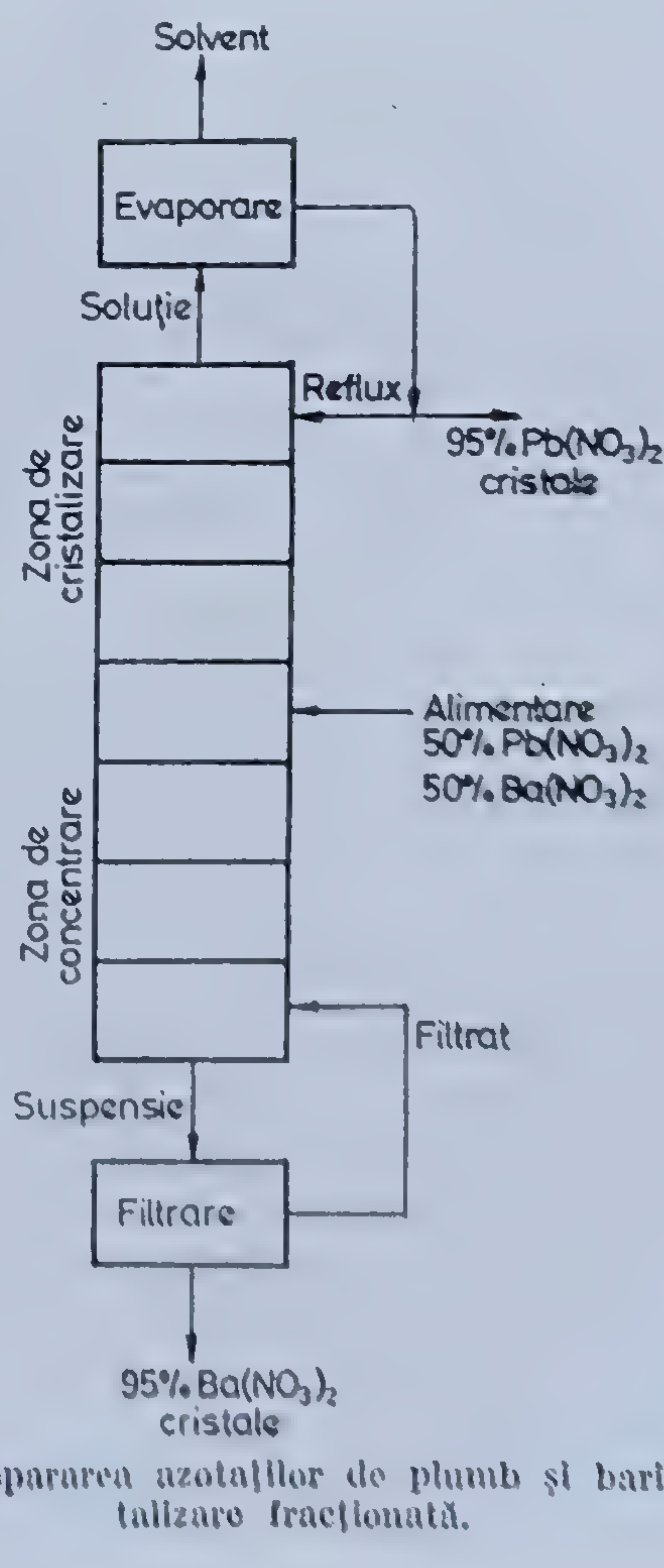


Fig. 10. Separarea azotaţilor de plumb şi bariu prin cristalizare fracţionată.

Unitățile de c. pot eventual să fie dispuse într-o coloană. Desenul ilustrează circulația fluxurilor de materiale care este asemănătoare unei coloane de rectificare. În zona de c. se separă azotatul de bariu care, sub formă solidă, se deplasează spre partea inferioară a coloanei, în contracurent cu soluția de azotat de plumb ce se introduce într-un evaporator. Ea se concentrează și, apoi cristalizează într-un utilaj separat.

**C. din topituri** decurge, în general, după scheme similare, fără însă a mai fi necesar solventul. Dificultățile apar datorită posibilității de a obține eutectice sau compuși chimici cu impurități.

**Procedeele direcționale** sînt specifice c. din topituri. Sînt folosite pentru purificarea avansată a unor materiale (de exemplu, semiconductori folosiți în electronică). Topirea zonară este un procedeu direcțional bazat pe diferența de concentrație între solidul și topitura aflate în contact (fig.11).

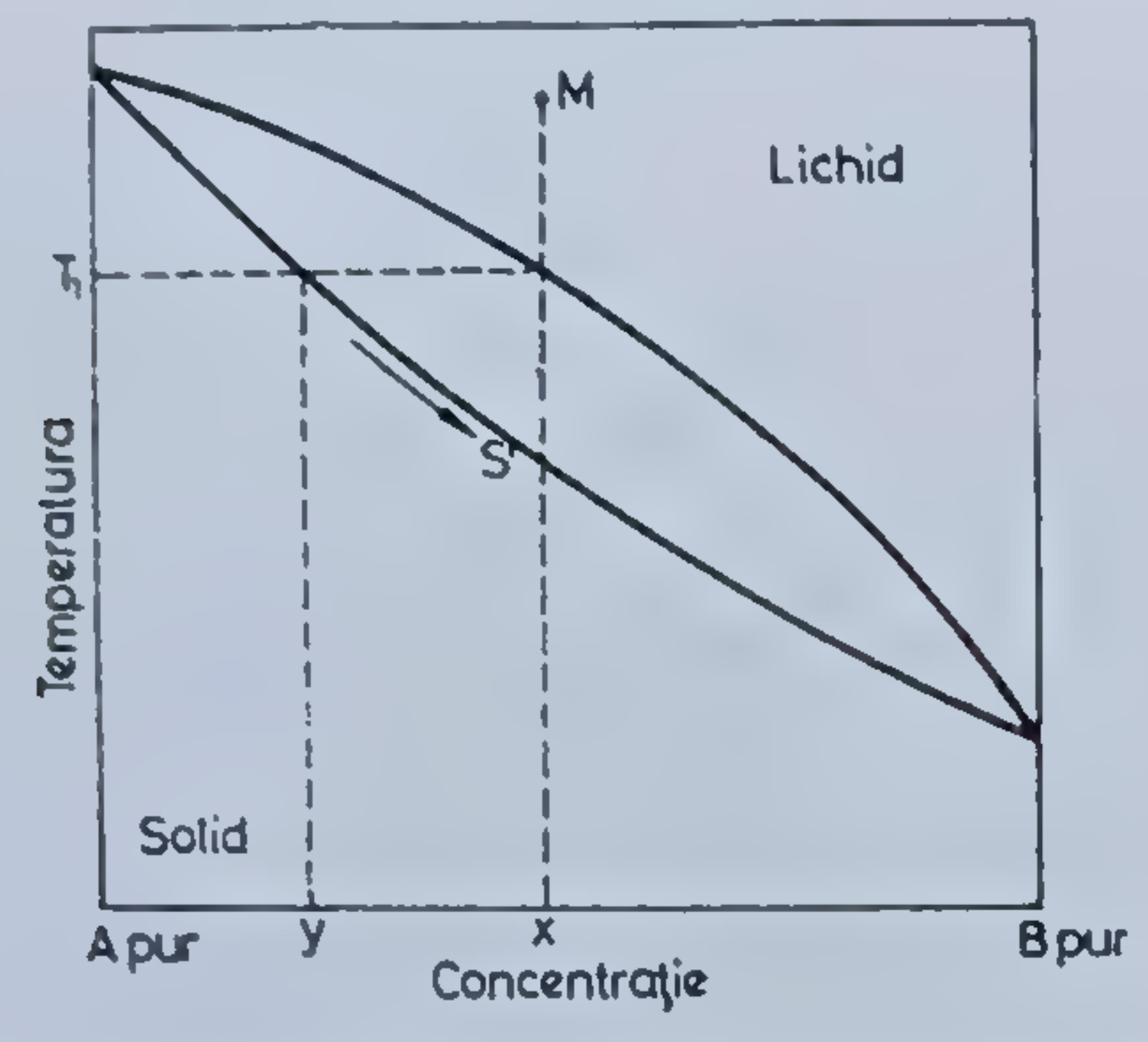


Fig. 11. Principiul topirii zonare în diagrama temperatură-concentrație.

Răcirea unei topituri de compoziție și temperatură corespunzătoare punctului *M* din diagramă produce solid de compoziție *y* în echilibru cu topitura de compoziție *x*. Pe măsura depunerii cristalelor bogate în compus *A*, topitura devine mai bogată în *B*. Continuarea răcirii face să se depună cristale din ce în ce mai bogate în *B*. Compoziția finală medie a solidului este, evident, aceeași cu cea inițială, dar amestecul solid nu este omogen și nici nu se poate omogeniza datorită curenților de convecție (ca în faze fluide), sau difuziei (foarte lentă). O măsură a eficienței separării o constituie coeficientul de segregare, $k_s$, definit, în condiții de echilibru ca :

$$k_s = \frac{\text{concentrația impurităților în solid}}{\text{concentrația impurităților în topitură}} \qquad (20)$$

Cînd $k_s < 1$, impuritățile se vor acumula în topitură. Cînd $k_s > 1$, acumularea se face în solid. Topirea zonară este posibilă pentru valori ale lui $k_s$ foarte mici sau foarte mari față de unitate. Practic, procedeele de purificare zonară constau în deplasarea unei zone restrînse de topitură de-a lungul unui corp solid. Repetînd de cîteva ori trecerile prin cuptor (topirile), impuritățile se acumulează la unul din capetele solidului supus purificării (fig. 12). Viteza de deplasare a zonei topiturii în lungul solidului este de 5—200 mm/h. Extremitatea cu impurități se îndepărtează. Materialul de purificat se prezintă sub formă de bare sau așezat în creuzete speciale. Au fost puse la punct și variante ale purificării zonare care utilizează solvenți (*dizolvare-c. zonară*).

**Obținerea monocristalelor** se face prin recristalizare din soluții sau din topituri. Agitarea, regimul termic, suprasaturarea sînt riguros controlate. Se utilizează c. din geluri, care împiedică turbulența și reduc intensitatea proceselor difuzionale. Presiuni de 1 000—3 000 bar și temperaturi de 500...800 K sînt utilizate pentru mărirea solubilității unor substanțe în mod obișnuit puțin solubile într-un anumit solvent. Pe această cale se obțin cristale mari de cuarț. (v. și *Cristalizor*).

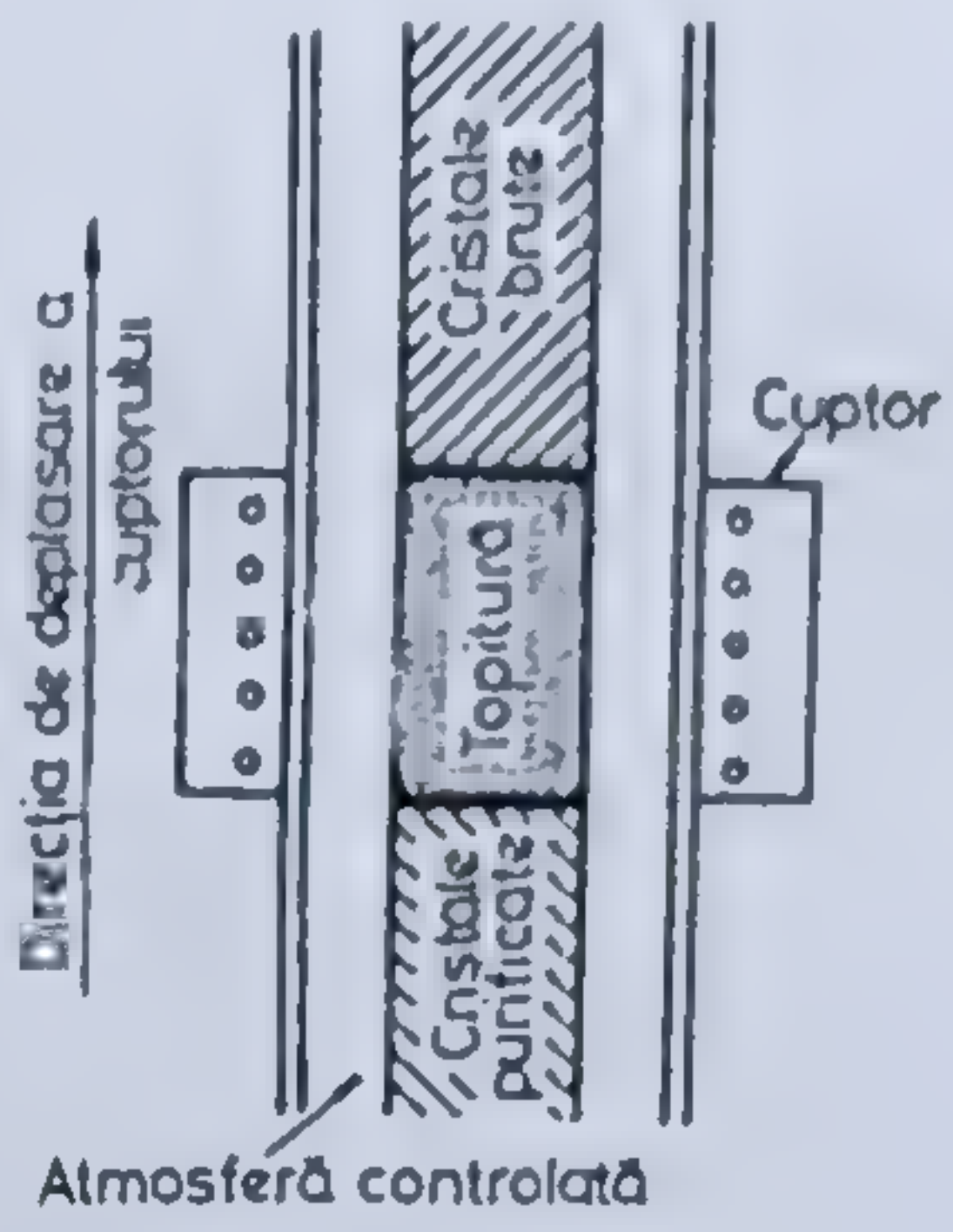


Fig. 12. Principiul de realizare practică a topirii zonare

**C. din fază de vapori** se face cu evitarea fazei lichide în anumite faze ale operației. Varianta clasică folosește succesiunea de transformări de fază :

solid → vapori → solid

dar există și alternativa :

solid → lichid → vapori → solid

care prezintă avantajul transferului termic mai bun la evaporare.

*METODE DE* **C.** (procedee de a provoca apariția și formarea fazei solide)

**C. izohidrică** decurge cu răcirea soluțiilor saturate fierbinți, fără evaporarea solventului (fig. 3).

**C. izotermă** decurge prin evaporarea unei părți a solventului, la temperatură constantă (fig. 3).

**C. sub vid** se produce atît prin efectul răcirii soluției, cît și prin efectul evaporării unei părți importante din solvent, provocată de scăderea presiunii (fig. 3).

**C. prin salifiere** se bazează pe adăugarea în soluție a unei substanțe care reduce solubilitatea sării a cărei separare este urmărită. Suprasaturarea este astfel creată fără consum energetic. Salifiantul, substanța adăugată, are de obicei un ion comun cu sarea care cristalizează. El este adăugat sub formă de soluție saturată, pentru a împiedica depunerea de solid valoros pe cristalele sale, în cazul în care ar fi adăugat în stare solidă. În acest mod precipită sulfatul feros din soluțiile utilizate pentru decapare, salifiantul fiind acid sulfuric concentrat. Salifierea clorurii de bariu din leșiile hidrosulfitice se face cu NaCl etc.

**C. ca urmare a reacțiilor chimice** (*precipitarea*) este folosită atît în chimie, cît și în metalurgie, geologie, biologie. Cantități mari de materiale fotosensibile, pigmenți, materiale plastice se obțin prin c. cu reacție chimică. Recuperarea amoniacului din gazele de cocserie se face prin absorbție în soluții de acid sulfuric, cu precipitarea sulfatului de amoniu. Un proces analog are loc în coloanele de carbonatare unde prin precipitare se obține carbonatul acid de sodiu. C. cu reacție chimică este un procedeu avantajos în fabricarea pulberilor, ca o alternativă la procedeele de măcinare.

**C. din emulsie,** metodă dezvoltată în ultimele două decenii, prezintă avantajul renunțării la solvenți organici (toxici, inflamabili, cu preț de cost ridicat). De exemplu, o topitură organică, cu adaosuri de agenți emulsionanți, formează cu apa o emulsie. Un coloid de protecție stabilizează emulsia din care, prin răcire, se obțin compușii doriți, cristalini, insolubili în apă.

**C. extractivă.** Metoda este folosită pentru separarea unor solide care formează eutectice. Dacă echilibrul solid-lichid este sensibil influențat de adăugarea unei alte substanțe, o succesiune de c. poate conduce la componenți purificați. Principiul este prezentat în fig. 13, pentru separarea *m* și *p*-xilenului. Solventul de extracție folosit este *n*-heptanul. **C. aductivă** se bazează pe capacitatea unei substanțe adăugate de a bloca unul din componenții sistemului supus separării, sub formă de compus solid, separabil prin filtrare. Soluția conține restul substanțelor și este eventual supusă unor prelucrări ulterioare. Aductul separat se poate descompune prin încălzire sau dizolvare într-un solvent convenabil ales. Metoda este aplicabilă și amestecurilor care formează eutectice. Se citează exemplul ureei și tioureei, ce formează cu unele hidrocarburi compuși (*aducți*) în care hidrocarburile sînt reținute în interstițiile din structura cristalină a ureei sau tioureei. Mecanismul formării aducților pune în discuție denumirea de c., atribuită.

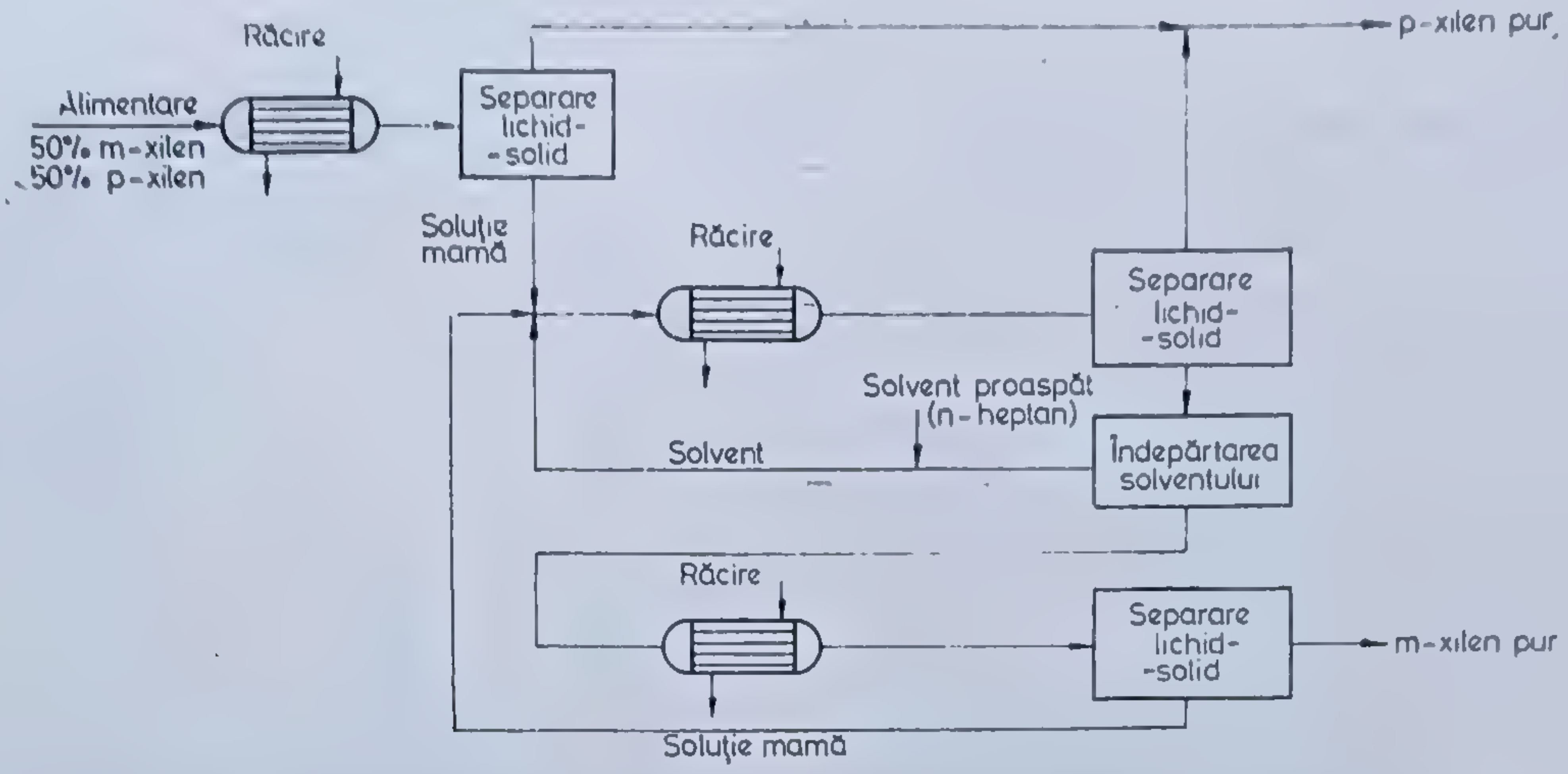


Fig. 13. Separarea *m*- și *p*-xilenului prin cristalizare extractivă.

**C. prin congelare** este aplicată la obținerea apei potabile din apa de mare. Datorită importanței problemei, se descriu în continuare cîteva tehnologii de salinizare prin c. 1) Un prim procedeu utilizează efectul de răcire produs de evaporarea apei. Apa de mare se alimentează prin duze în camere menținute la presiuni coborîte. Evaporarea unei părți din apă produce apariția cristalelor de gheață care se separă, se spală și se retopesc; 2) Propanul, freonii, formează cu apa compuși puternic hidratați. Procedeul de desalinizare constă în separarea acestor compuși. Apa de hidratare este apoi recuperată. Temperaturile de operare sînt de 10...15°C, ceea ce constituie un avantaj energetic important. Cristalele de hidrați obținute prin această metodă sînt însă de dimensiuni reduse, îngreuind spălarea și filtrarea lor; 3) La contactul dintre apa de mare și un fluid de răcire (*n*-butan de exemplu) se formează cristale de gheață. Presiuni diferite în diverse puncte ale instalației permit ca butanul să fie folosit atît la obținerea cristalelor (prin fierbere la cca 0,86 bar), cît și la topirea gheții, într-un recipient adiacent, după comprimare la 1,1 bar. Butanul lichefiat în acest recipient reintră în circuit.

**C. prin dispersia soluțiilor,** într-un spațiu încălzit sau aflat la o presiune coborîtă, se produce prin evaporarea solventului conținut în picături (principiul este folosit și la uscare).

**C. prin sublimare,** descrisă anterior ca principiu, constituie și o metodă de c. prin care se obțin și se purifică, de exemplu, clorura de amoniu, antrachinona, camforul, clorura ferică, iodul, anhidrida ftalică, acidul salicilic, hexafluorura de uraniu, tetraclorura de zirconiu etc.; această metodă este folosită pe larg și în industria alimentară, în biologie etc. C. prin sublimare poate fi realizată în mai multe variante. 1) Sublimarea simplă constă în încălzirea unui solid și dirijarea vaporilor spre un spațiu de c., unde se obține substanța purificată; 2) Sublimarea în vid este o dezvoltare logică a primului procedeu (ridicarea de temperatură este însoțită și de o coborîre a presiunii); 3) Sublimarea cu gaz purtător mărește viteza vaporilor sublimați folosind un fluid purtător (antrenant), cum sînt aerul, vaporii de apă etc. Este procedeul folosit pentru purificarea acidului salicilic, utilizînd un amestec de aer și $CO_2$ ca antrenant.

*Notații:*

$G$ — cantitate inițială de solvent, kg
$A$ — raportul maselor molare ale sării solvatate și nesolvatate. În relația (17) factor dedus experimental
$C_1$ — cantitatea inițială de soluție, kg sare anhidră/kg solvent
$C_2$ — concentrația finală a soluției, kg sare anhidră/kg solvent
$V$ — pierdere de solvent prin evaporare, kg solvent evaporat/kg solvent inițial
$Q_{diz}$ — căldura de dizolvare, J mol$^{-1}$
$Q_{sat}$ — căldura de formare a soluției saturate, prin dizolvare în solvent pur, J mol$^{-1}$
$Q_{dil}$ — căldura de diluare a soluției saturate pînă la diluare infinită, J mol$^{-1}$
$Q_c$ — căldura necesară distrugerii rețelelor cristaline, J mol$^{-1}$
$Q_s$ — căldura de solvatare, J mol$^{-1}$
$Q_{cr}$ — căldura de c., J mol$^{-1}$
$C$, $C_{sat}$ — concentrație, respectiv valoare de saturație
$T$, $t$ — temperatură, K, respectiv °C
$T^*$, $t^*$ — temperaturi la care au loc tranziția de fază, topirea, sublimarea
$\sigma_c$, $\sigma_T$, $\sigma_t$ — suprasaturare relativă
$\sigma$ — tensiune superficială
$k$ — constanta lui Boltzmann, $1{,}3805 \cdot 10^{-33} K^{-1} J$
$F$ — factor preexponențial
$K_g$ — coeficient de transfer
$w_N$ — viteza de nucleație
$w_{co}$ — viteza de creștere a cristalelor
$v_g$ — viteza globală a procesului

*Bibl.:* Matușevici, L. N., *Cristalizarea din soluții în industria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1971; Mullin, J. W., *Crystallisation*, Butterworths, London, 1972; Elwell, D., Scheel, H. J., *Crystal Growth from High Temperature Solutions*, Academic Press, New York, 1975; Mullin, J. W. (editor), *Industrial Crystallisation*, Plenum, New York, 1976; Jong, E. J. (editor), Proc. 7-th Symp. Industrial Crystallisation, North Holland, Amsterdam, 1979; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. II, Ed. Tehnică, București, 1984.

**CRISTALIZOR**, aparat pentru realizarea operației unitare de cristalizare (v. *Cristalizare*). Există o mare diversitate de c. rezultată din multiplele aplicații ale cristalizării (tabelul 1). Alegerea se face ținînd seama de: metoda de cristalizare; operare continuă sau discontinuă; circulația fazelor în și în jurul c.; aspecte economice.

*Tabelul 1*

**Clasificarea cristalizoarelor**

| Criteriul de clasificare | Categorii de cristalizoare |
|---|---|
| Modul de operare | — continue<br>— discontinue (în șarjă)<br>— semicontinue |
| Realizarea suprasaturării | — izohidrice<br>— cu vid<br>— izoterme<br>— cu reacție chimică<br>— pentru topituri<br>— pentru desublimare<br>— pentru purificare prin procedee direcționale |
| Circulația fazelor | — cu convecție naturală<br>— cu agitare mecanică<br>— cu strat fluidizat |
| Calitatea produsului cristalin | — fără sortarea cristalelor<br>— cu sortarea cristalelor<br>— pentru obținerea monocristalelor |

*CLASIFICAREA* c. Principalele aparate de cristalizare folosite în chimie și ind. chimică, precum și aparatele cu destinații speciale (purificări avansate, cristale de mari dimensiuni etc.) sînt următoarele:

**C. pentru cristalizarea izohidrică**

*Recipiente deschise, cuve de cristalizare.* În aceste aparate răcirea soluției se face prin contactul direct al atmosferei cu soluția, pe o mare suprafață. Operația poate dura cîteva zile. Cînd cuva de cristalizare dispune de amenajări interioare care permit insuflarea de aer rece, operația de răcire decurge prin convecție forțată și durata sa este mult redusă. Pentru nucleație, se suspendă în soluție fîșii sau bare metalice, alte materiale, împiedicîndu-se astfel depunerea în bloc a solidului pe fundul recipientului. Forma și dimensiunile cristalelor nu pot fi riguros controlate în asemenea vase. Capacitatea c. și durata operației sînt deduse din experiențe anume efectuate.

*Recipiente cu agitare.* Agitarea mecanică a soluției, în timpul răcirii, duce la obținerea unor cristale mici, de mărime uniformă. Recipientele sînt prevăzute cu manta sau fascicule tubulare prin care circulă fluidul de răcire. În locul unor amestecătoare, se utilizează pentru agitare efectul recirculării soluției printr-un traseu exterior utilajului, cu o pompă, sau mișcarea c. însuși; rotație lentă, oscilații periodice ale aparatului, sprijinit pe role. În acest ultim caz, c. este prevăzut cu promotori statici de turbulență (șicane). În fig. 1, 2, 3 sînt prezentate cîteva tipuri de c. cu agitare. Răcirea se face cu aer insuflat în suspensie, circulat deasupra ei cu un ventilator sau cu apă de răcire în manta sau spații tubulare. Aparatele rotative pot atinge dimensiuni mari (cca 1,0 m diametru, 12,5 m lungime). Ele sînt adesea înclinate și soluția circulă în contracurent cu aerul rece. O variantă o constituie c. cu perete udat. Soluția caldă și aerul insuflat (cu viteze de cca 30 m/s) circulă în echicurent printr-un cilindru. Dispersarea lichidului pe pereții interiori este urmată de răcire, evaporarea parțială a solventului și începerea cristalizării. În fig. 4 este prezentat un c. cu agitare și serpentină interioară de răcire. Efectul dăunător al depunerii de cristale pe suprafața de răcire este diminuat la variantele constructive cu dispozitive de răcire mobile, care funcționează și ca ames-

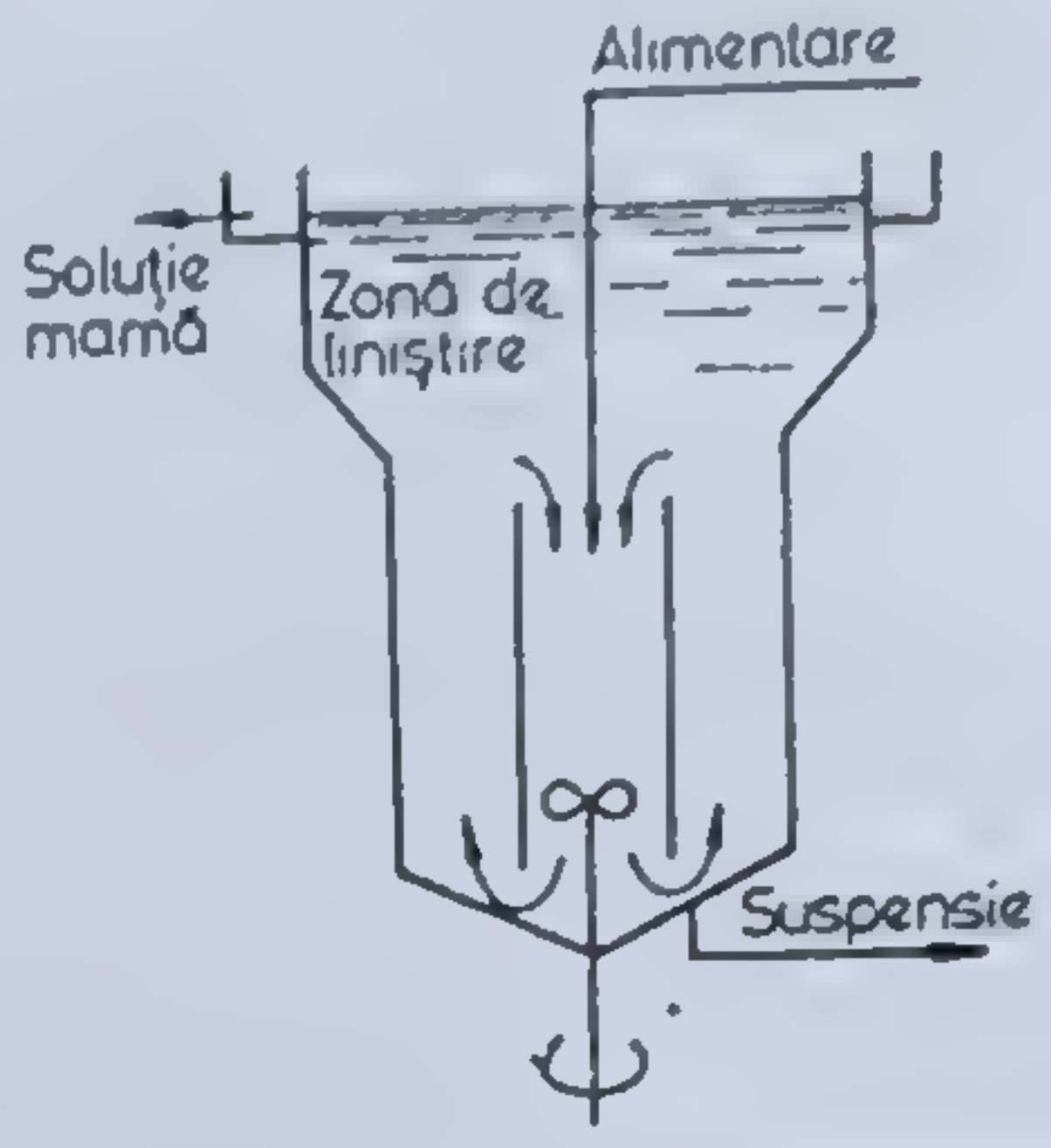


Fig. 1. Cristalizor cu agitare.

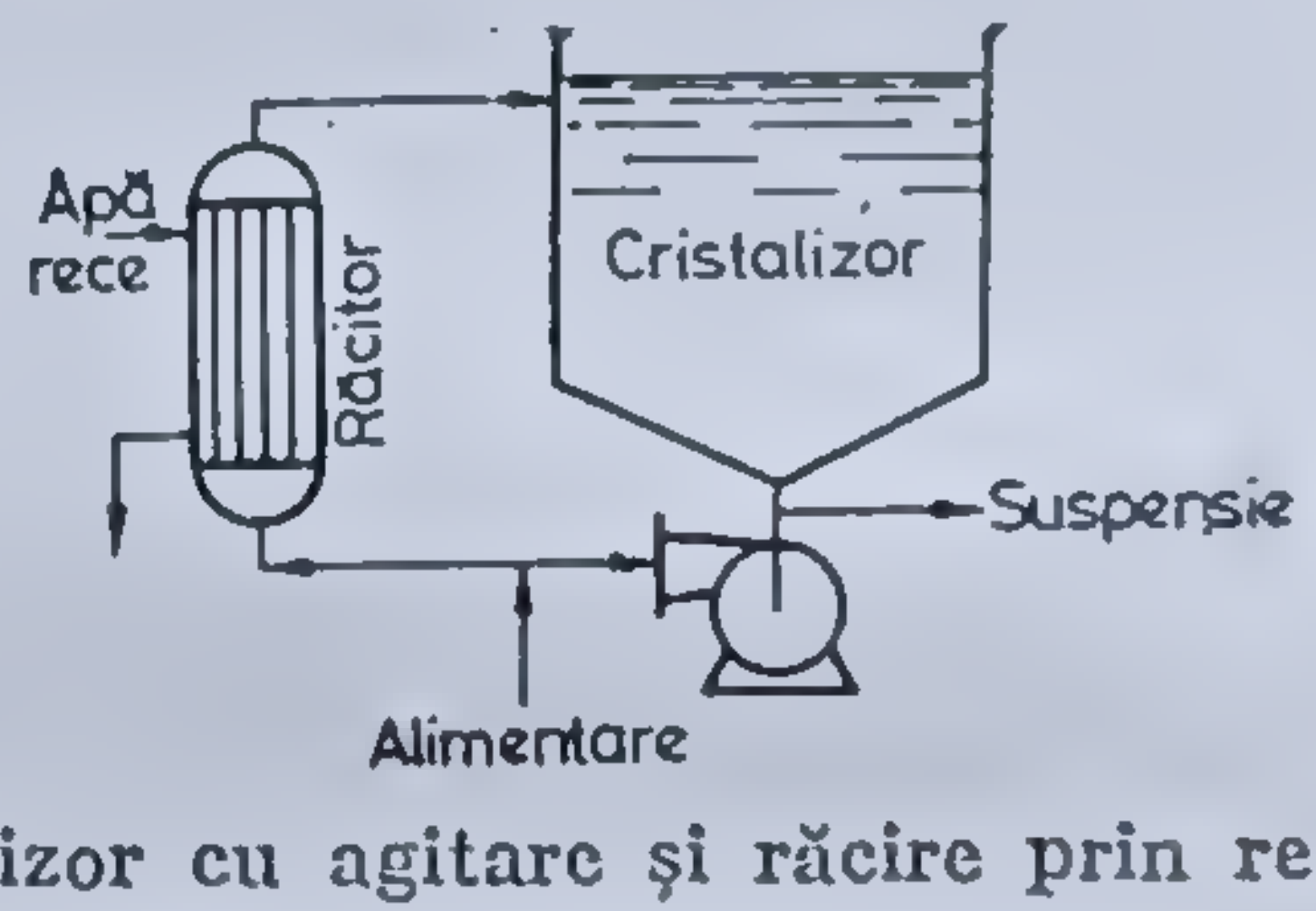


Fig. 2. Cristalizor cu agitare și răcire prin recirculare printr-un schimbător de căldură exterior.

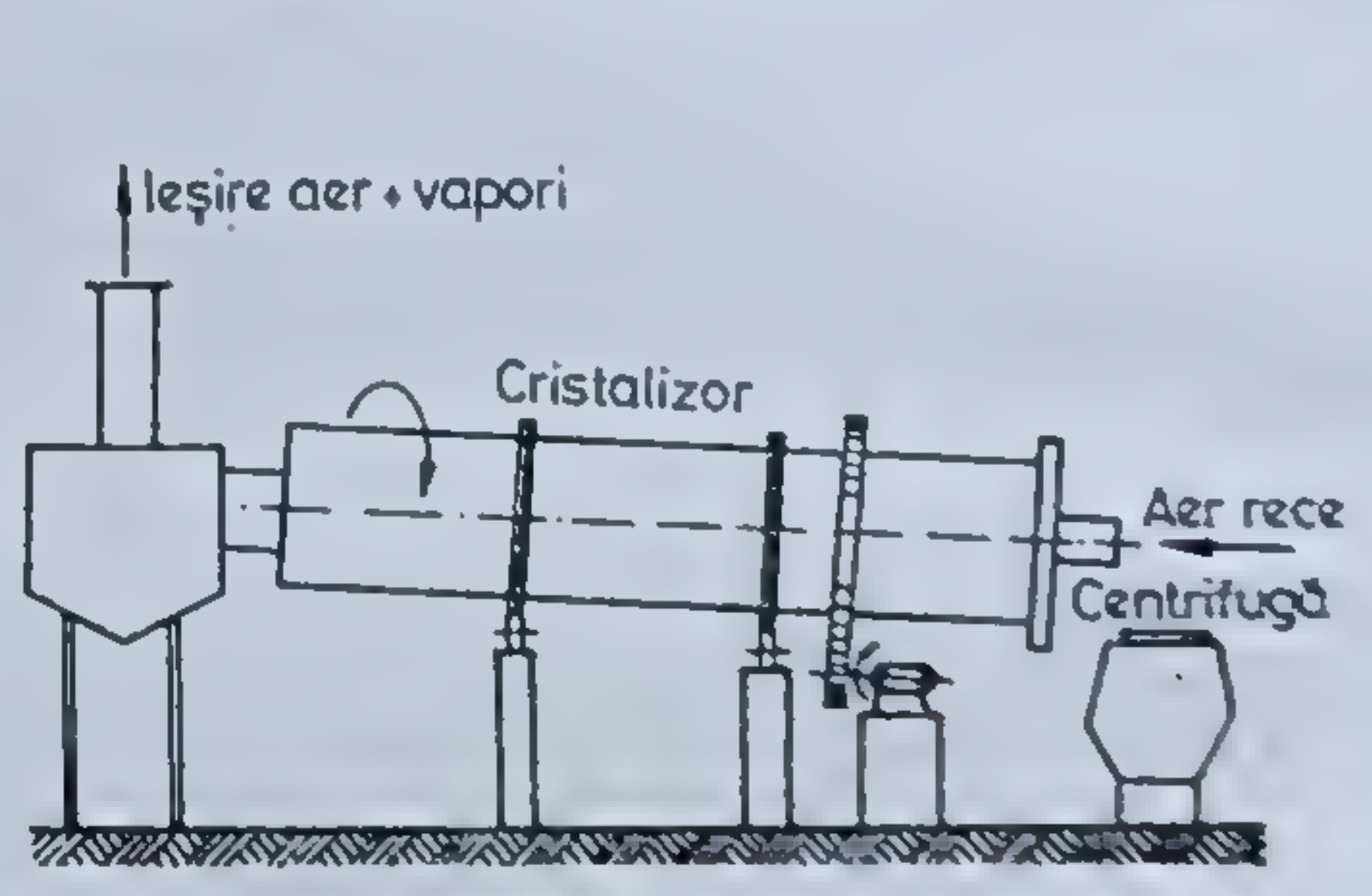


Fig. 3. Cristalizor rotativ.

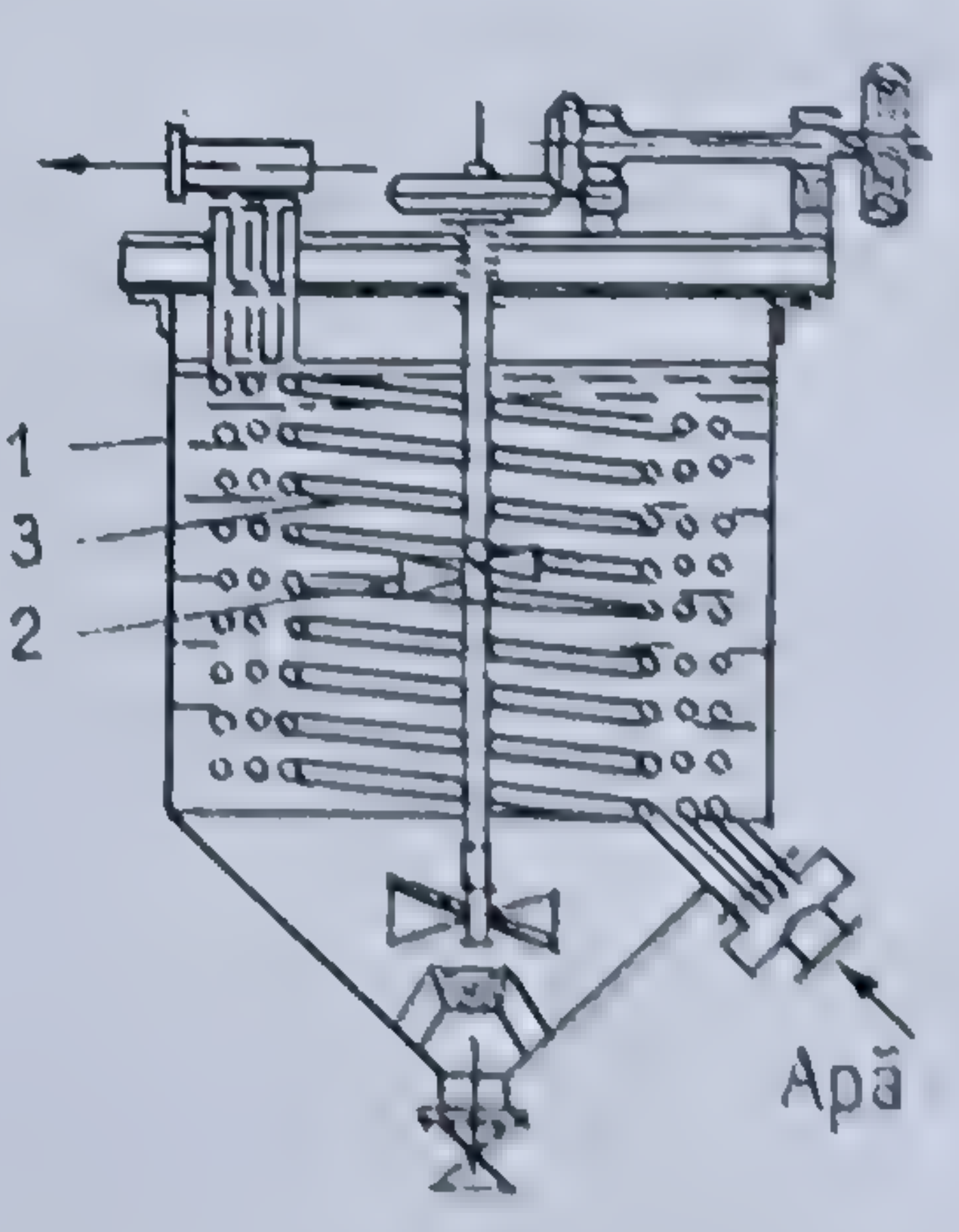


Fig. 4. Cristalizor cu agitare și serpentină de răcire: *1* — corpul recipientului; *2* — agitator; *3* — serpentină.

tecătoare. În fig. 5 este reprezentat un c. basculant, care constă dintr-o cuvă susţinută pe role, oscilată lent. Răcirea şi evaporarea decurg mai intens decît la c. statice. Deşi cu productivitate redusă (cca 4 t/zi pentru un aparat de 15 m lungime), cristalele obţinute sînt relativ mari şi uniforme ca dimensiuni. C. este prevăzut cu şicane sau cu un agitator elicoidal ce se roteşte cu cca 2 rot/min. C. reprezentat în fig. 6 este, în principiu, un schimbător de căldură ţeavă în ţeavă. Soluţia supusă cristalizării circulă prin tubul interior, iar fluidul de răcire prin spaţiul inelar exterior. Pentru a împiedica depunerea cristalelor pe suprafaţa ţevii, s-a prevăzut un arbore central cu raclete care, datorită unor arcuri, presează pe perete şi, prin rotire, îl curăţă în permanenţă. Se produc cristale de dimensiuni reduse care pot fi folosite ca nuclee (germeni) de cristalizare pentru alte tipuri de c. în care să continue creşterea cristalelor (de exemplu, în instalaţiile de recuperare a p-xilenului). Utilajul este folosit în industria chimică şi în industria alimentară.

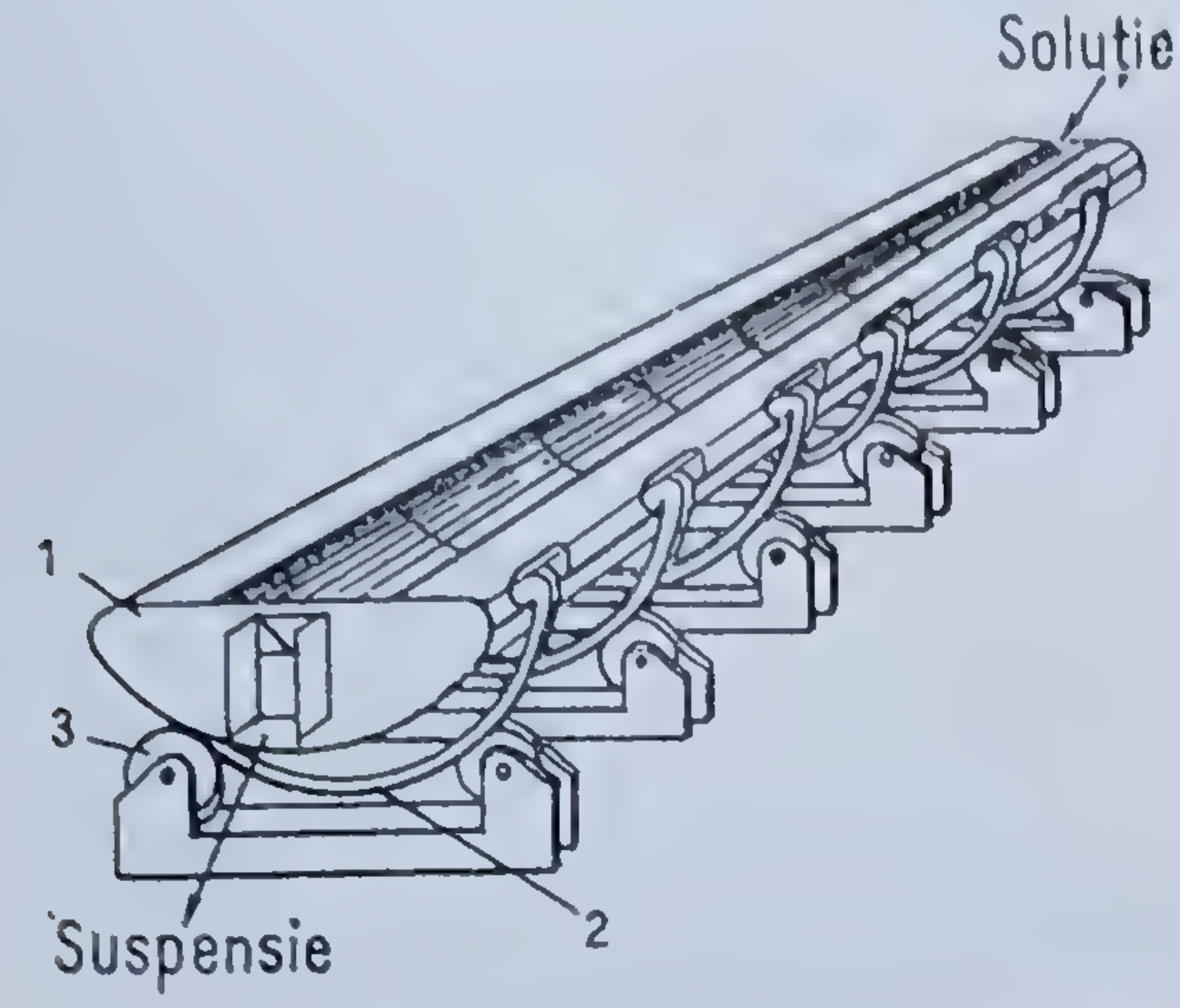

Soluţie
1
3
Suspensie
2

Fig. 5. Cristalizor basculant:
*1* — cuvă; *2* — bandaje; *3* — role de susţinere.

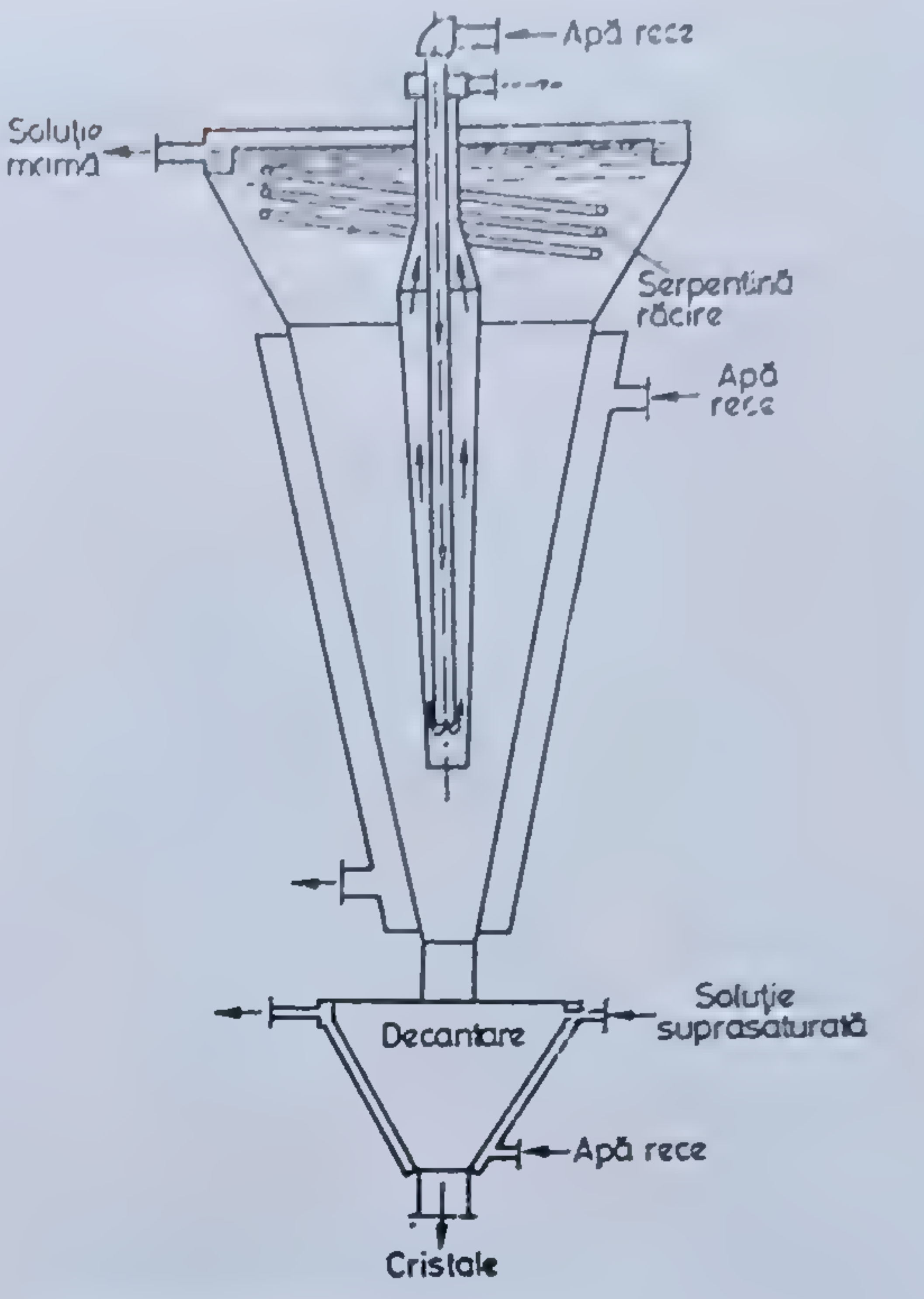

Apă rece
Soluţie mamă
Serpentină răcire
Apă rece
Decantare
Soluţie suprasaturată
Apă rece
Cristale

Fig. 7. Cristalizor conic (Howard).

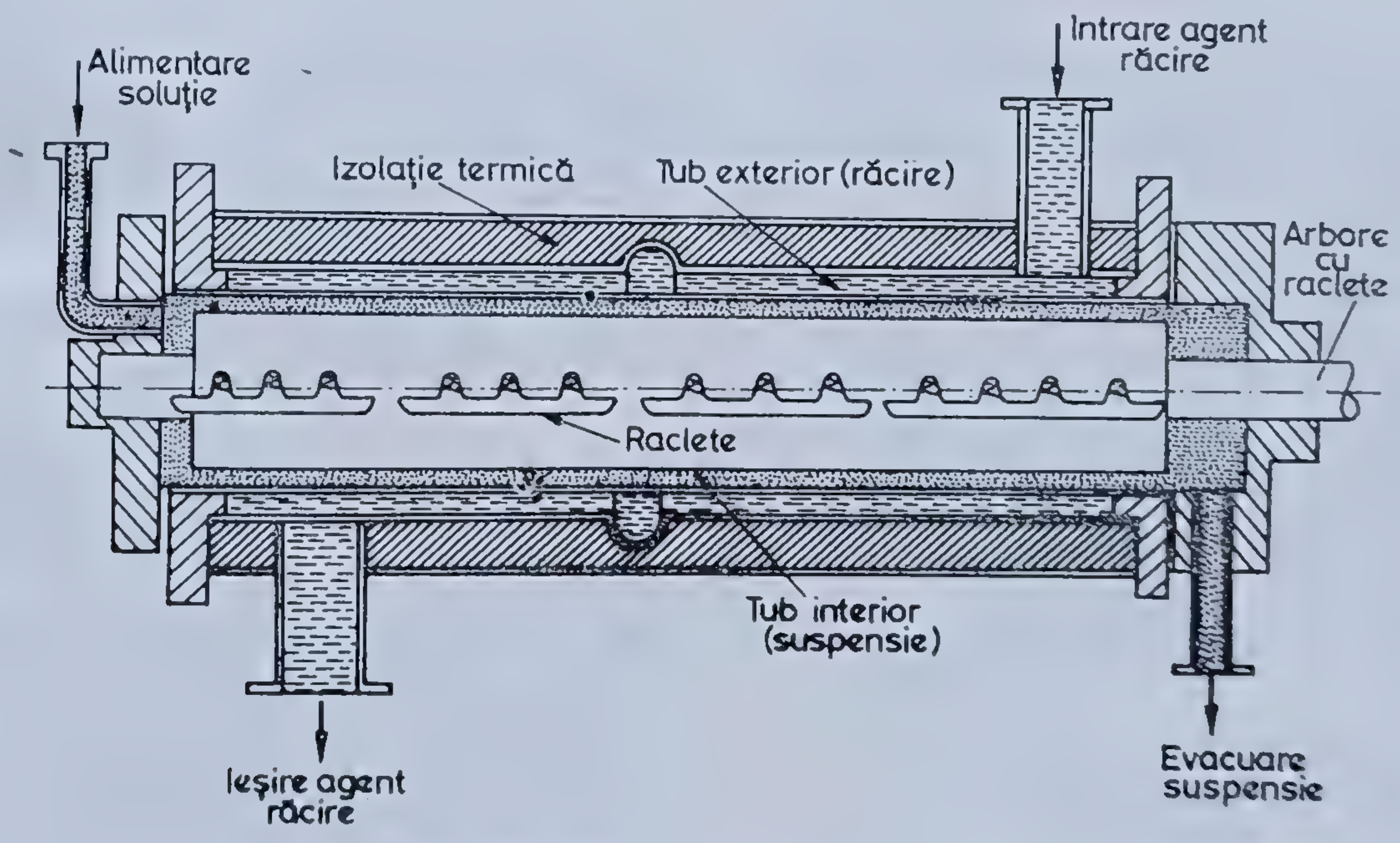

Alimentare soluţie
Izolaţie termică
Tub exterior (răcire)
Intrare agent răcire
Arbore cu raclete
Raclete
Tub interior (suspensie)
Ieşire agent răcire
Evacuare suspensie

Fig. 6. Cristalizor tip ţeavă în ţeavă.

*C. sortatoare* sînt aparate conice (fig. 7). Soluţia fierbinte intră pe la baza c. şi curge în contracurent cu apa de răcire din spaţiul conic exterior. Cristalele sînt menţinute în stare fluidizată, fiind expuse integral soluţiei mame, în zona mediană a utilajului. Cristalele mari se depun în spaţiul inferior de unde sînt descărcate. Spaţiul conic evazat în partea superioară determină o micşorare a vitezei de deplasare a suspensiei, împiedicînd astfel antrenarea cristalelor de dimensiuni reduse; acestea revin în zona mediană, de creştere. Viteza de deplasare a soluţiei nu trebuie să depăşească cca 50% din viteza de sedimentare a cristalelor. Rezultă astfel viteze mici care permit depunerea de cristale pe suprafaţa de răcire. Există construcţii în care spaţiile prin care circulă fluidul de răcire este vibrat.

C. *cu strat fluidizat*. Principiul de funcţionare al acestui tip de aparat, folosit şi la c. sortatoare, este prezentat în fig. 8. Un schimbător de căldură încălzeşte soluţia proaspătă şi recirculată, care se concentrează apoi într-un utilaj separat. Soluţia suprasaturată este introdusă în partea inferioară a c., printr-un dispozitiv de distribuţie, de exemplu o placă perforată. Cristalele sînt menţinute în stare fluidizată crescînd independent, uniform. Datorită agitării suspensiei, cristalele au colţurile rotunjite. Funcţionarea c. reprezentat în fig. 9 se bazează pe realizarea suprasaturării într-un alt utilaj decît c., principiu care îl deosebeşte de c. prezentate. Soluţia caldă intră în c. în dreptul admisiei soluţiei recirculate. Amestecul este dirijat spre un răcitor exterior care realizează şi o slabă suprasaturare a soluţiei. Aceasta nu va cristaliza în răcitor ci în partea inferioară a stratului de cristale din c., unde refulează conducta de recirculare. La baza stratului de cristale, suprasaturarea este importantă şi cristalele cresc de dimensiuni mari, după care sînt evacuate.

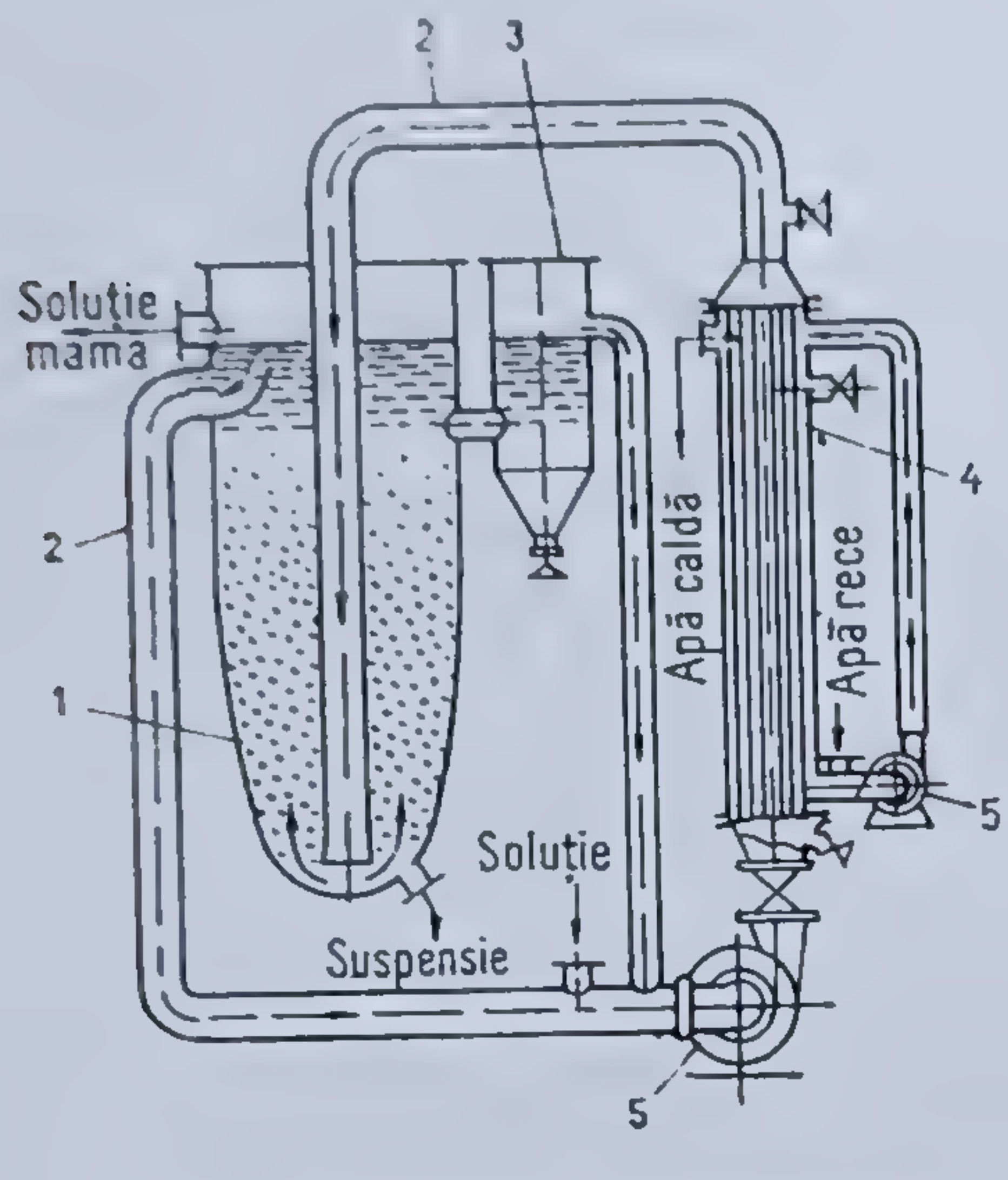


Fig. 8. Cristalizor cu strat fluidizat: *1* — corpul aparatului; *2* — conducte de recirculaţie; *3* — separator cristale fine; *4* — schimbător de căldură; *5* — pompe de recirculaţie.

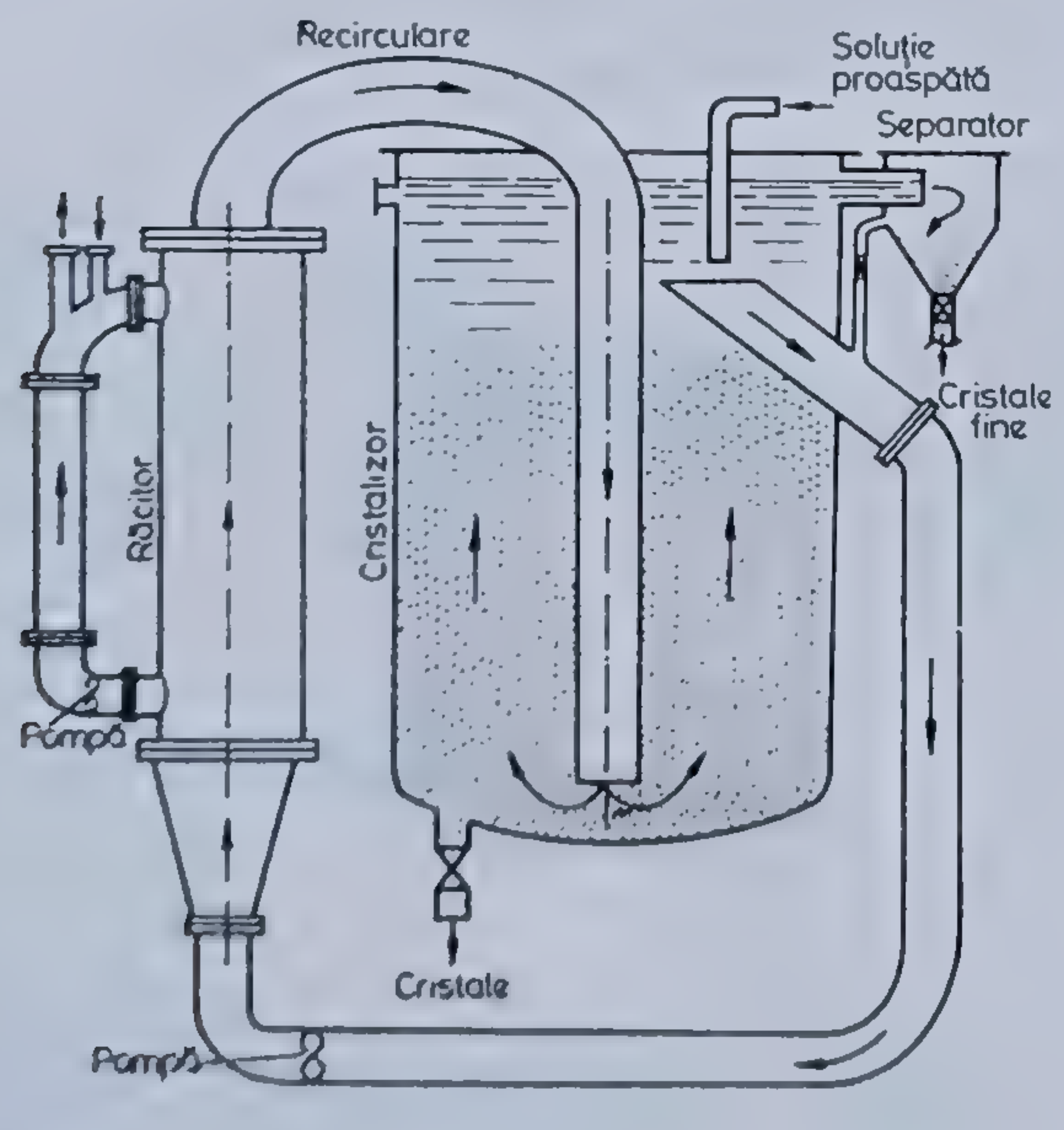


Fig. 9. Cristalizor tip Krystal, cu răcire.

**C. cu funcţionare sub vid.** Sînt aparate în care realizarea suprasaturării, răcirea şi evaporarea solventului au ponderi comparabile. Ele au următoarele avantaje: construcţie simplă; absenţa unei suprafeţe de răcire pe care se pot depune cu precădere cristalele; număr redus de părţi în mişcare (eventual pompe sau agitatoare).

*Cuvele de cristalizare sub vid* sînt recipiente orizontale, etanşe, cu agitare mecanică (fig. 10), sau vase verticale, cu parte inferioară conică, în care agitarea este produsă de recircularea exterioară a suspensiei.

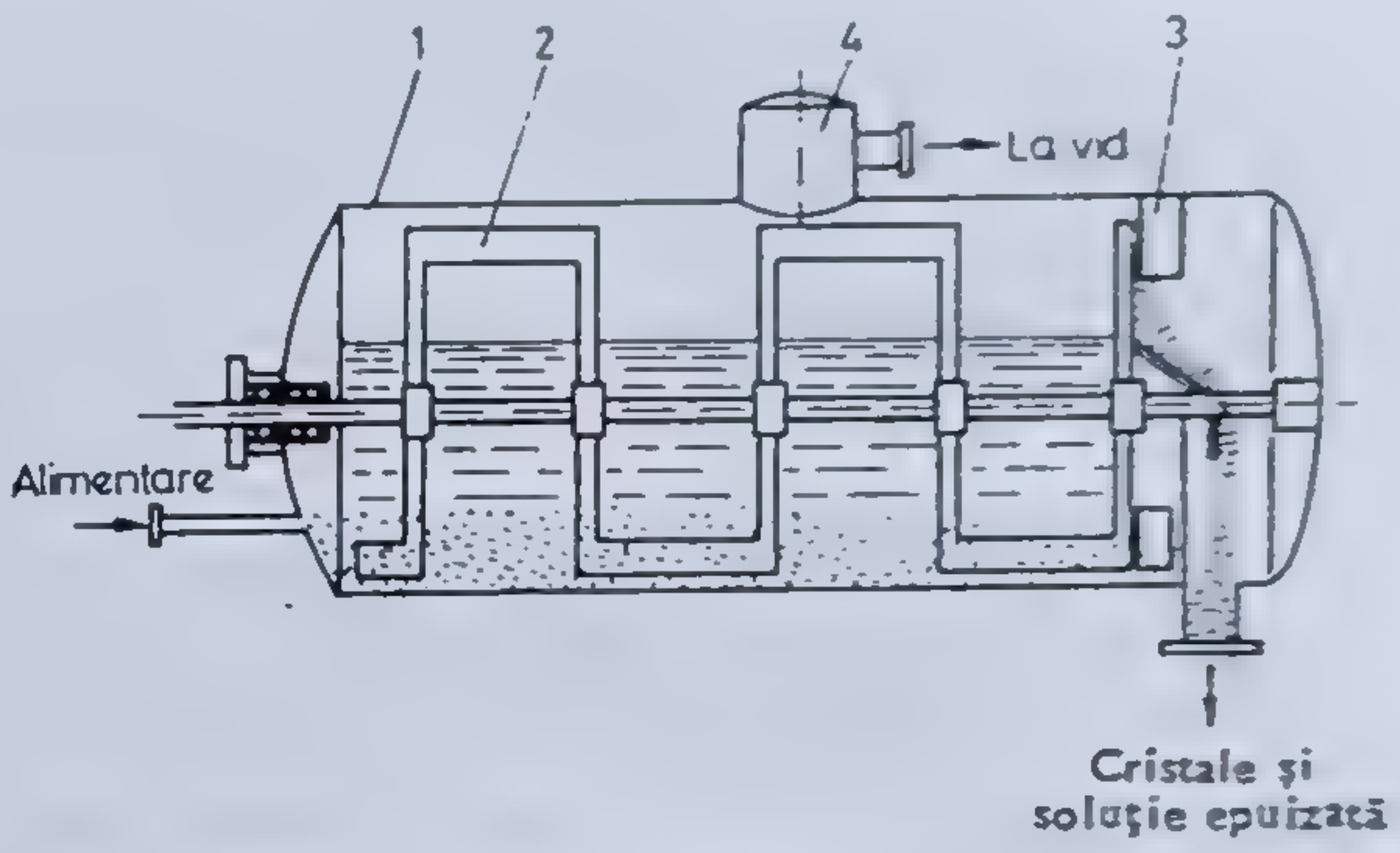


Fig. 10. Cristalizor cu agitare funcţionînd sub vid: *1* — corpul recipientului; *2* — agitator; *3* — raclete; *4* — dom.

C. *continue cu mai multe trepte* realizează mai multe niveluri ale răcirii, în zone diferite ale aparatului. Recipientul cilindric orizontal (fig. 11) este divizat de pereţi verticali care, prin deschiderea de la partea lor inferioară, permit trecerea suspensiei între spaţii, izolînd însă spaţiile ocupate de vapori. În fiecare spaţiu se realizează astfel o treaptă diferită de vid. Agitarea are loc datorită fierberii intense în vid şi, eventual, datorită insuflării de aer. Cristalele depuse pe pereţii vasului nu-i afectează performanţele decît în măsura în care colmatează spaţiile de trecere. Curăţirea utilajului se face la intervale relativ mari (30 zile) comparativ cu 150—200 h la c. cu suprafeţe de răcire. Curăţirea se face prin circulaţia unei cantităţi de soluţie fierbinte, nesaturată, în absenţa conectării la vid. Nivelul de lichid în camere, în exploatare, este menţinut cu ajutorul unor preaplinuri. Temperatura şi presiunea scad în direcţia de circulaţie a soluţiei. Alimentarea şi golirea se fac prin închideri hidraulice. Pentru realizarea vidului se folosesc ejectoare cu abur. C. descris este folosit pentru obţinerea sulfatului feros, de exemplu. Există şi con-

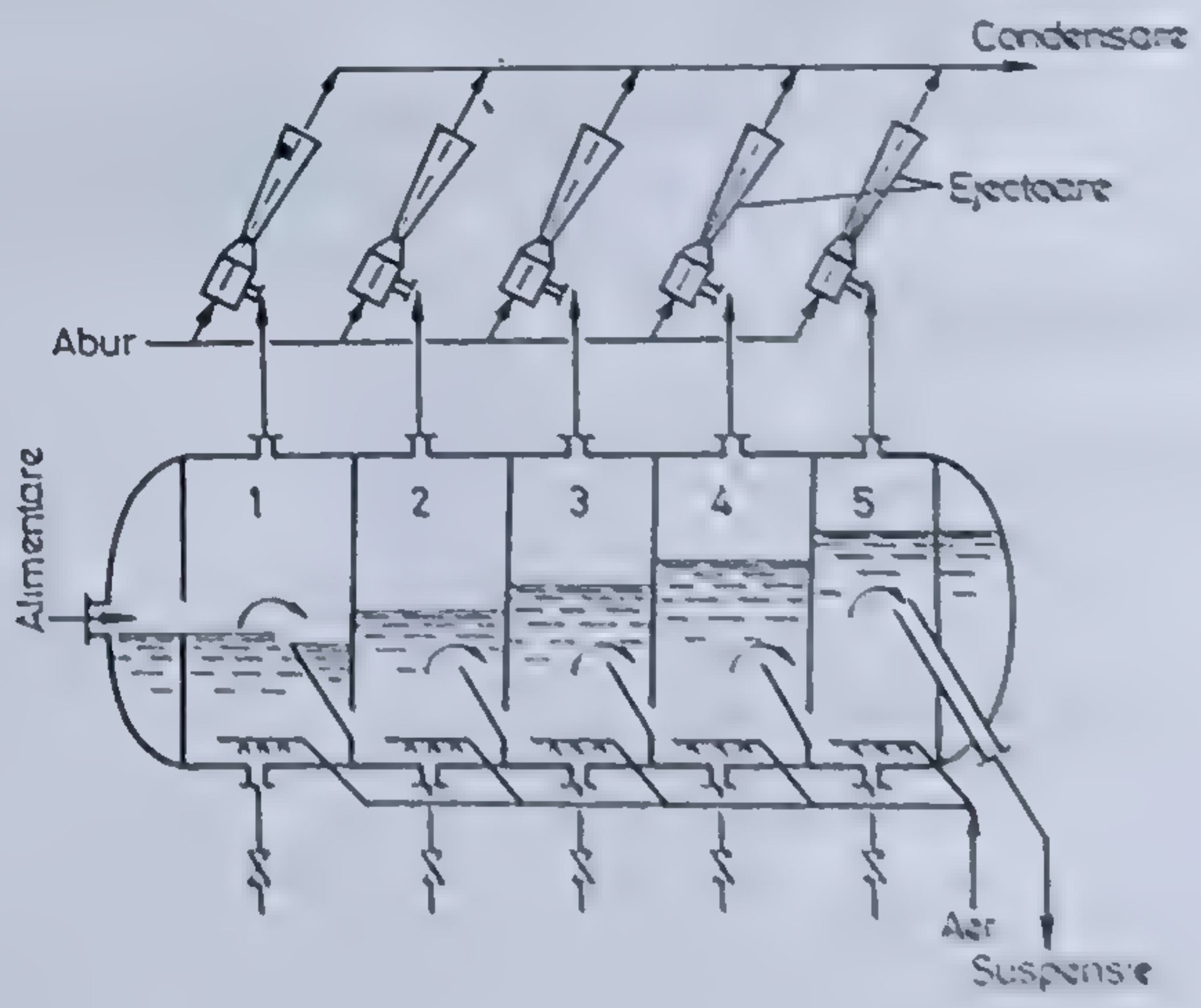


Fig. 11. Cristalizor sub vid, cu cinci trepte.

strucţii verticale de asemenea aparate. Ele ocupă o suprafaţă redusă şi prin spaţiile mai mari de deasupra soluţiei se împiedică antrenarea picăturilor în instalaţia de vid.

C. *cu creşterea controlată a cristalelor*, funcţionînd sub vid, sînt necesare îndeosebi în industria îngrăşămintelor chimice. Ele folosesc recircularea intensă a soluţiei proaspete, în amestec cu soluţia mamă răcită. Temperatura amestecului devine doar cu cîteva fracţiuni de grad (cel mult cîteva grade) diferită faţă de temperatura de fierbere corespunzătoare presiunii de lucru. Suprasaturarea are astfel valori reduse. Cristalele, menţinute suspendate în soluţie de recircularea intensă, elimină de îndată această suprasaturare, ceea ce are şi efect inhibitor asupra apariţiei unor noi cristale. Produsul solid este de dimensiuni mari şi se reduce depunerea de cruste pe pereţii aparatului. O îngroşare provocată a suspensiei, prin eliminarea unei părţi din soluţia mamă, favorizează, de asemenea, creşterea cristalelor. Aparatul prezentat în fig. 12 funcţionează pe baza acestor principii. Soluţia proaspătă fierbinte se amestecă cu soluţia răcită şi ambele sînt recirculate prin tubul central tronconic cu ajutorul unui agitator-elice. Cristalele se sortează la ieşirea din tubul central, în cursul mişcării descendente a soluţiei. Cele mari sedimentează şi sînt evacuate prin racordul inferior. O suprafaţă cilindrică coaxială cu corpul utilajului delimitează un spaţiu de decantare de unde se evacuează soluţia mamă. Controlul vitezei de creştere a cristalelor este făcut prin reglarea intensităţii de recirculare a lichidului în interiorul aparatului şi prin domeniul de temperatură implicat de operaţie. C. cu strat fluidizat, descrise anterior, sînt folosite şi pentru funcţionare sub vid.

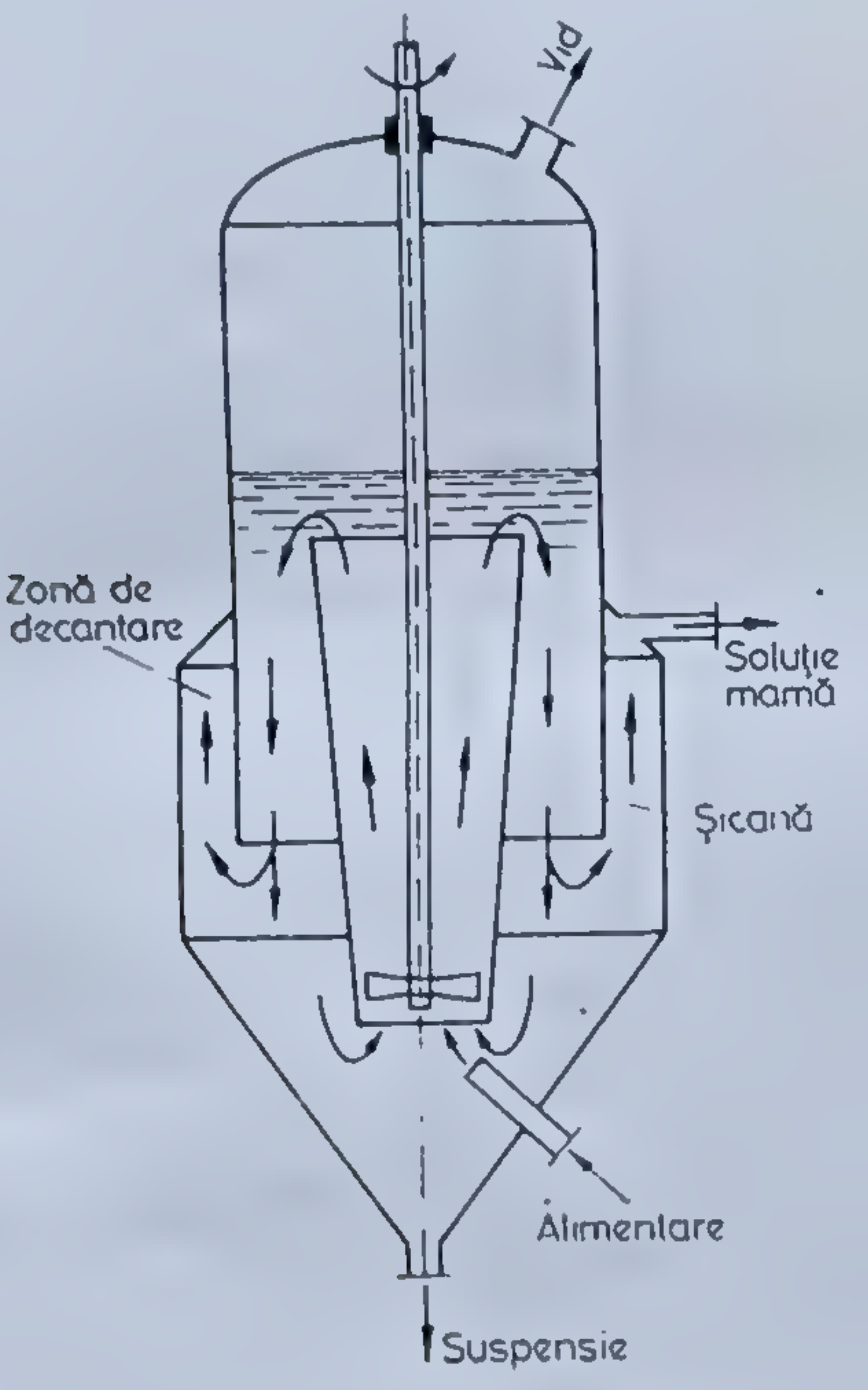


Fig. 12. Cristalizor sub vid, cu agitare şi creşterea controlată a cristalelor.

**C. *Izoterme.*** În aceste aparate suprasaturarea se realizează prin evaporarea unei părţi a solventului. În principiu, ele sînt evaporatoare cu efect simplu sau multiplu (v. *Evaporare*). Sînt folosite la cristalizarea produselor a căror solubilitate variază relativ puţin cu temperatura (clorură de sodiu, sulfat de sodiu). Scăderea cantităţii de solvent din sistem produce, pe lîngă suprasaturarea în substanţa valoroasă, şi concentrarea impurităţilor, ceea ce limitează adesea aplicabilitatea procedeului. Se adaugă la acest efect şi dimensiunile mici de cristale obţinute datorită suprasaturărilor mari atinse. Evaporatoarele fiind descrise la articolul respectiv, se fac referiri numai la aparatele specifice pentru cristalizare.

*Cuve de cristalizare*, de dimensiuni mari, încălzite cu foc direct, gaze de ardere sau fascicule tubulare prin care circulă abur, sînt aparate folosite cu eficienţă energetică scăzută. Se produc cristale de dimensiuni mari. Au fost realizate instalaţii care folosesc energia solară. Suprafeţe îndiguite, însumînd cca 100 km² pe malul Mării Moarte, a cărei concentraţie în săruri este de cca 27%, permit, prin evaporare, obţinerea de amestecuri cristaline bogate în săruri de sodiu, potasiu, magneziu.

C.-*evaporatoare cu pulverizare* sînt turnuri cu partea inferioară conică. Pe la partea superioară se pulverizează soluţia fierbinte, cu ajutorul unor duze. Picăturile formate vin în contact cu gaze de ardere a căror energie termică este astfel parţial recuperată. Produsul poate fi o soluţie concentrată, o suspensie sau chiar o masă cristalină.

C.-*evaporatoare cu flacără imersată* înlătură dezavantajul depunerii cristalelor pe suprafeţele de schimb termic. Procedeul este folosit la prelucrarea soluţiilor corosive. În fig. 13 se prezintă schiţa unui asemenea c.

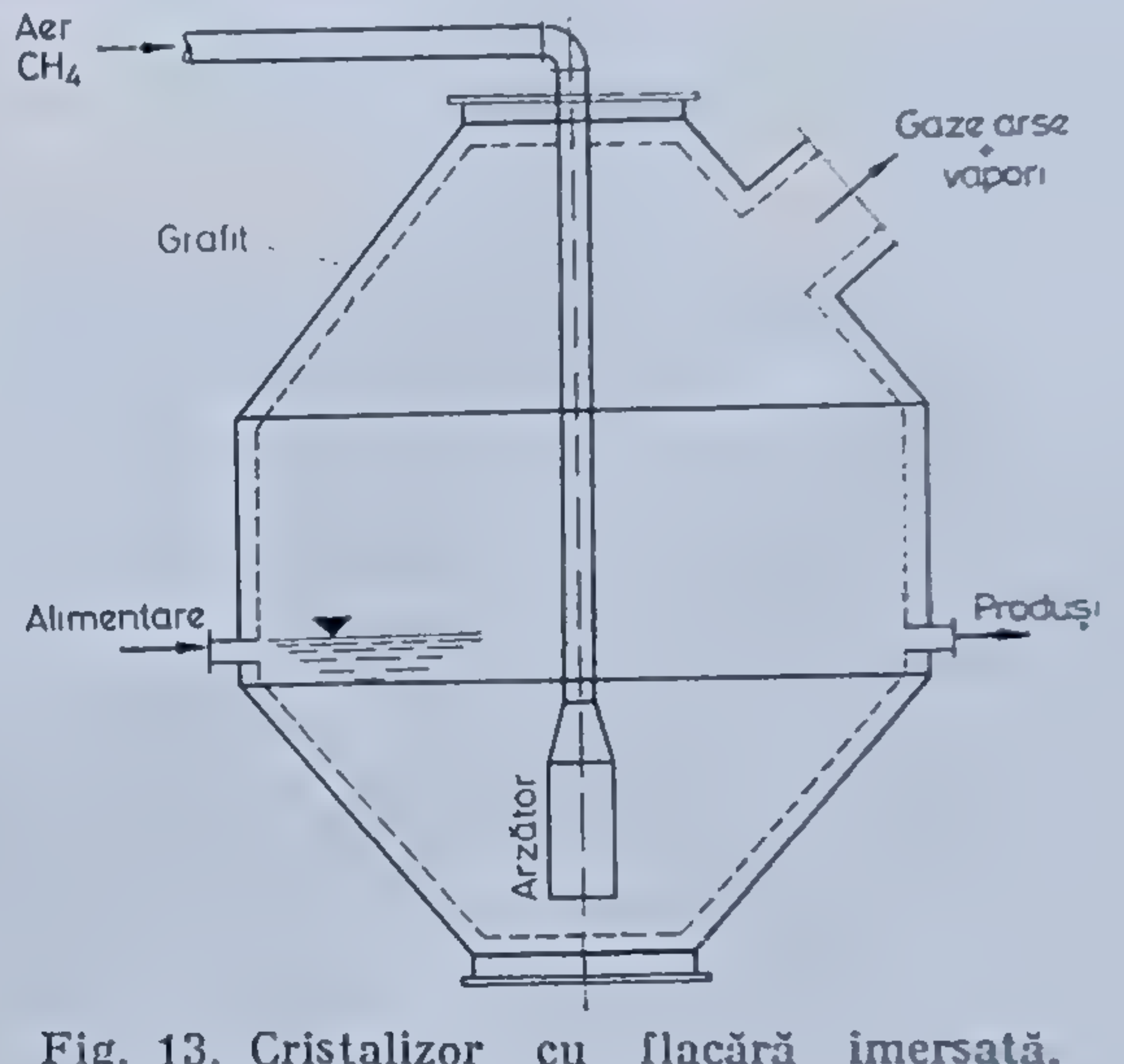


Fig. 13. Cristalizor cu flacără imersată.

C. cu strat fluidizat sînt folosite şi ca evaporatoare-c. în construcţii integrate, compacte.

**Reactoare-c.** Aceste aparate sînt folosite pentru cristalizarea în urma unei reacţii chimice. Reacţia şi precipitarea cristalelor pot avea loc şi în spaţii diferite. Este tehnica folosită la prelucrarea soluţiilor puternic impurificate. În aceste cazuri, drept c. este folosit unul dintre tipurile deja descrise. În producţia de mare tonaj pot fi date ca exemple de c. cu reacţie, coloanele de carbonatare de la fabricarea sodei, saturatoarele de la instalaţiile de sulfat de amoniu (fig. 14). Saturatoarele

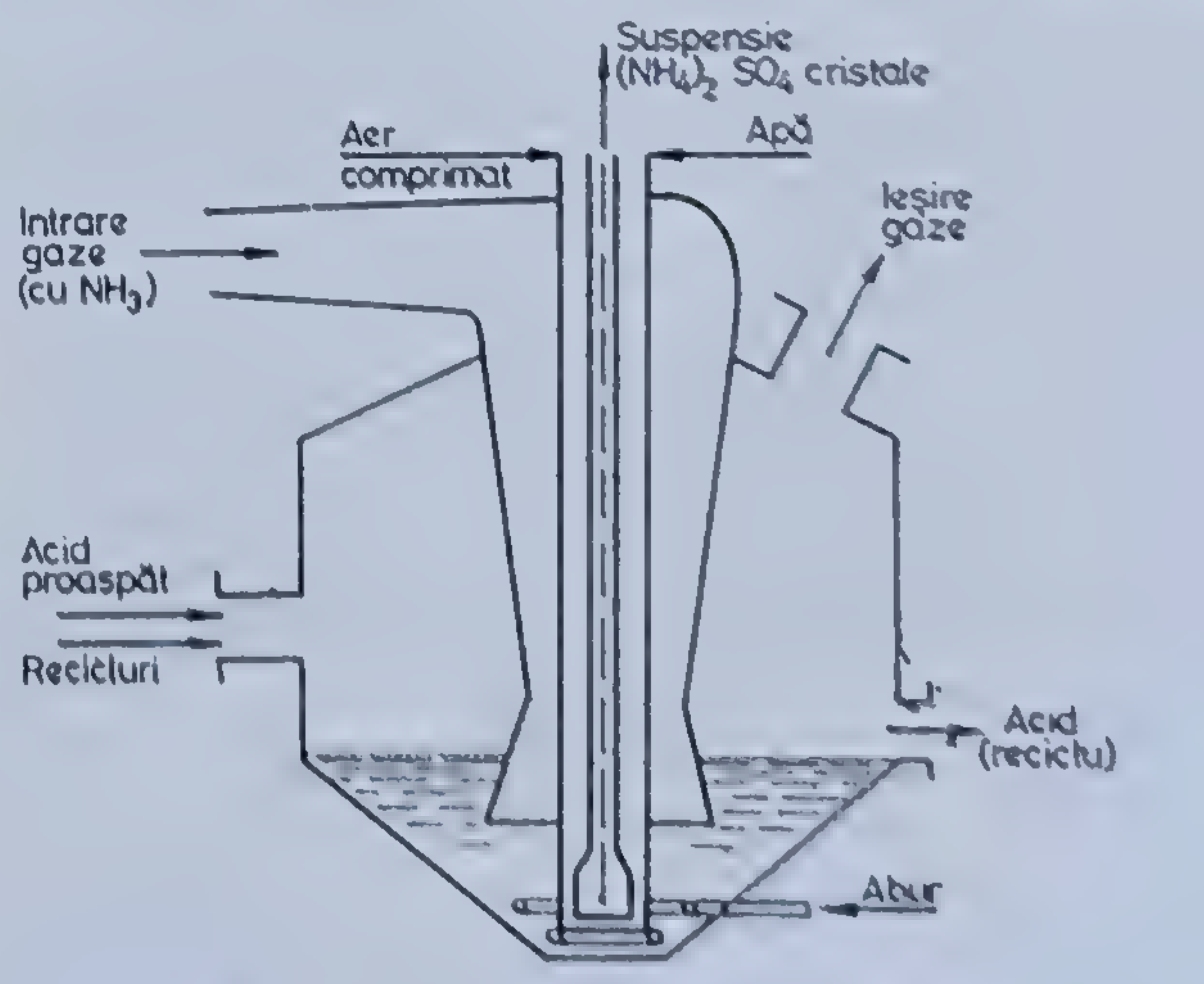


Fig. 14. Saturator pentru obţinerea sulfatului de amoniu.

cu strat fluidizat sînt folosite, de exemplu, la obţinerea fosfatului de amoniu şi a sulfatului de amoniu din amoniac şi acizii respectivi, a carbonatului de potasiu din hidroxid de potasiu şi dioxid de carbon etc.

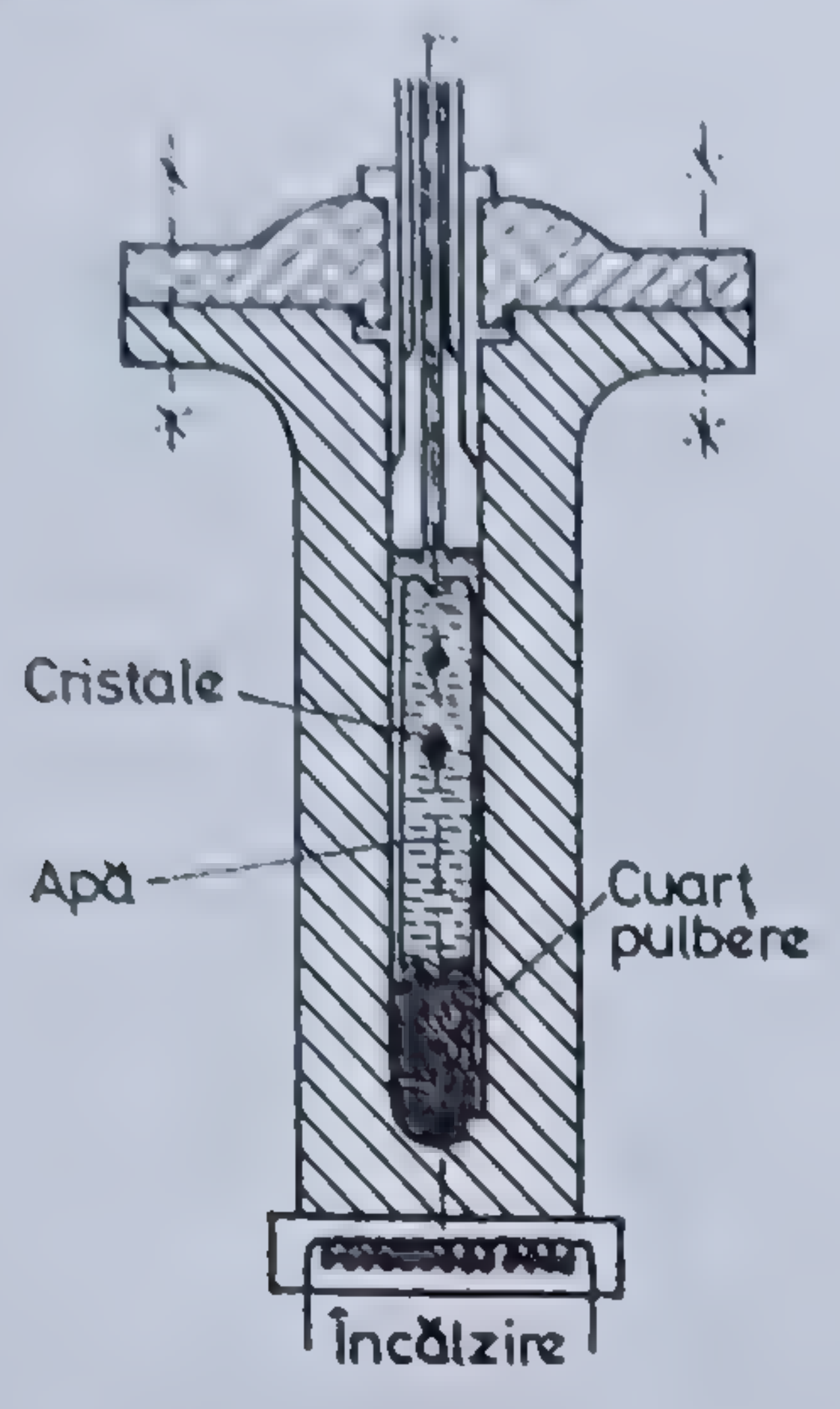


Fig. 15. Autoclavă pentru obţinerea cristalelor din soluţie.

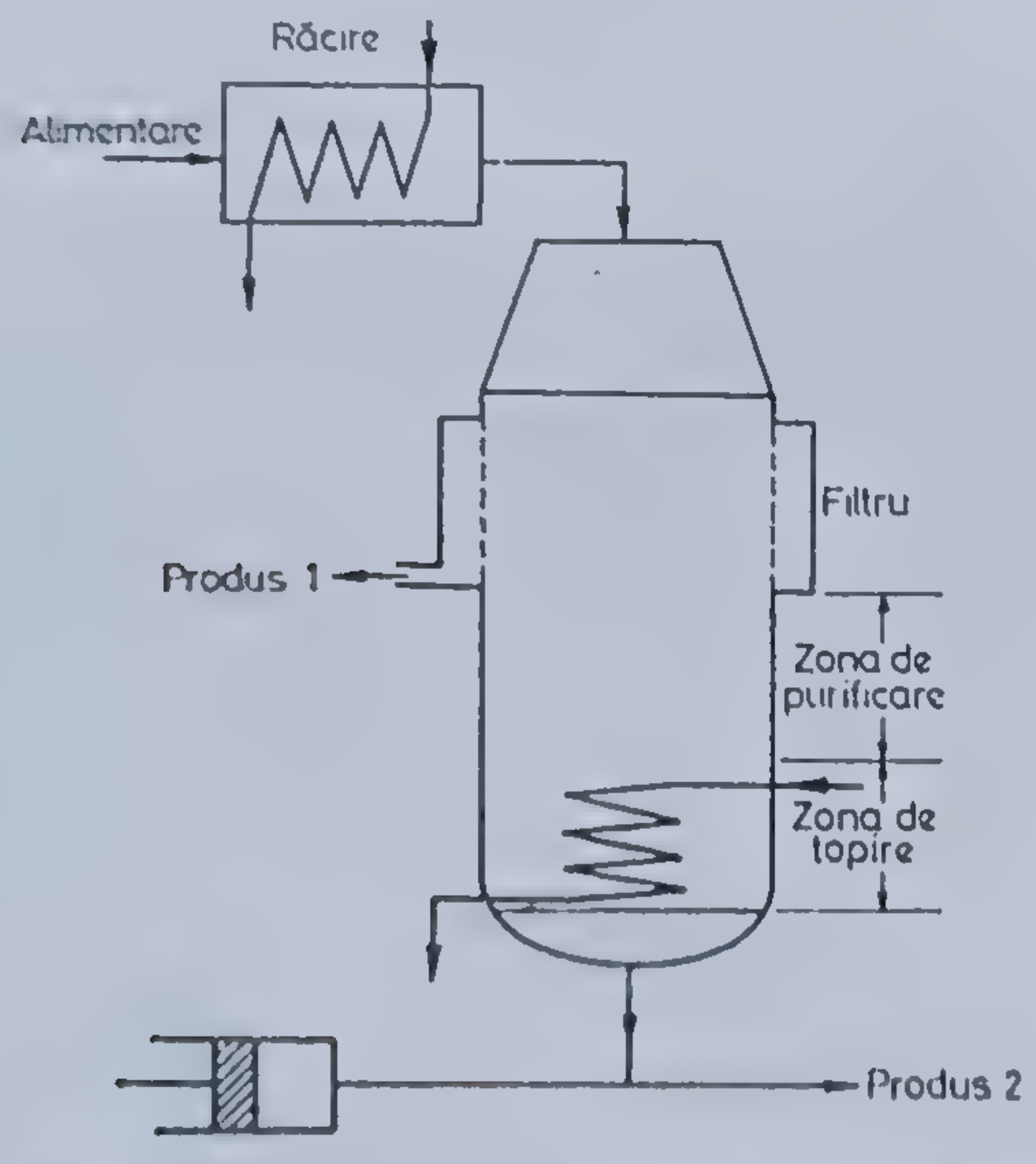


Fig. 16. Instalaţie de cristalizare din topituri.

**C. pentru obţinerea cristalelor mari din soluţii.** În fig. 15 este prezentată o instalaţie pentru creşterea cristalelor piezoelectrice de cuarţ din soluţie apoasă (v. şi *Cristalizare*). **Aparate pentru cristalizarea din topituri.** Instalaţia prezentată în fig. 16 serveşte obţinerii unor produse cristaline dintr-un amestec topit. Alimentarea constă în topitură şi cristale. După răcire, suspensia este introdusă într-o coloană. Produsul cu punct de topire coborît este recuperat la partea superioară, printr-un filtru, sub formă de topitură, care se răceşte şi cristalizează într-un aparat anexă. Produsul cu punct ridicat de topire este obţinut tot sub formă lichidă, în partea de jos a coloanei. Pe un sistem de acest fel se face separarea amestecurilor de xileni, de exemplu. Pentru obţinerea unor cristale de dimensiuni mari din topituri se recurge la procedeele descrise la cristalizare sau la „tragerea" cristalelor; prin această ultimă metodă, un cristal de dimensiuni mici, fără imperfecţiuni şi impurităţi, este parţial imersat în topitură. Aceasta este menţinută la o temperatură puţin peste punctul de topire (fig. 17). Operaţia decurge în atmosferă de gaz inert, purificată sau în vid. Cristalul creşte şi este treptat retras din topitură (cu o viteză de 1—40 mm/h). Pentru compuşi sensibili termic, topitura este protejată de un strat de $B_2O_3$ lichid. Pe această cale se obţin cristale semiconductoare, compuşi cum sînt GaP (presiunea de vapori, 35 bar la 1470°C).

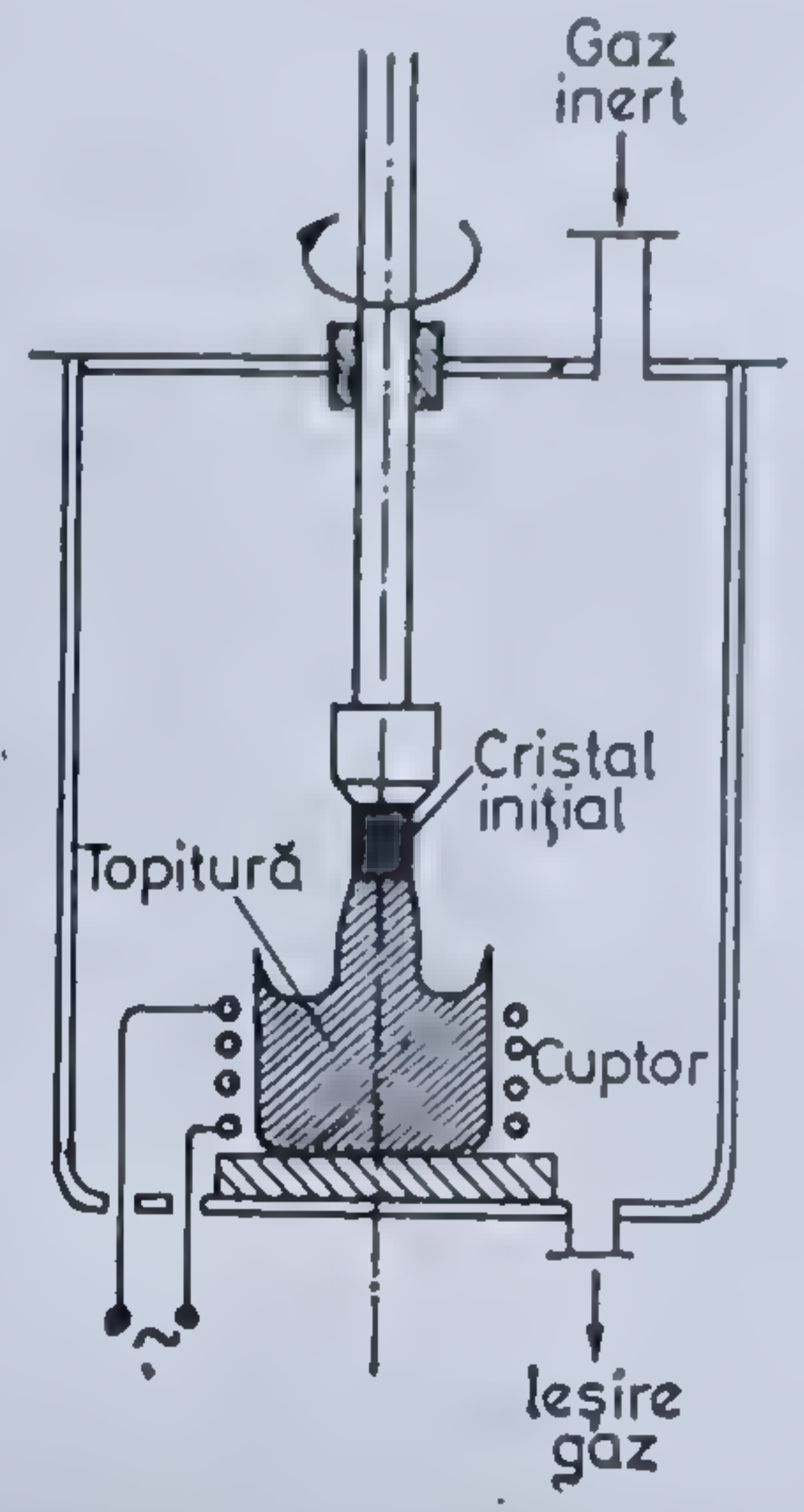


Fig. 17. Creşterea cristalelor din topituri.

*Aparate pentru topirea zonară şi purificare direcţională* sînt prezentate în fig. 18. Materialul de purificat, sub formă de bare sau depus în creuzete sau nacele, este încălzit în zone succesive, în lungul său, o dată sau de mai multe ori. Materialul creuzetelor trebuie să reziste la temperaturile de lucru şi să nu contamineze solidul purificat.

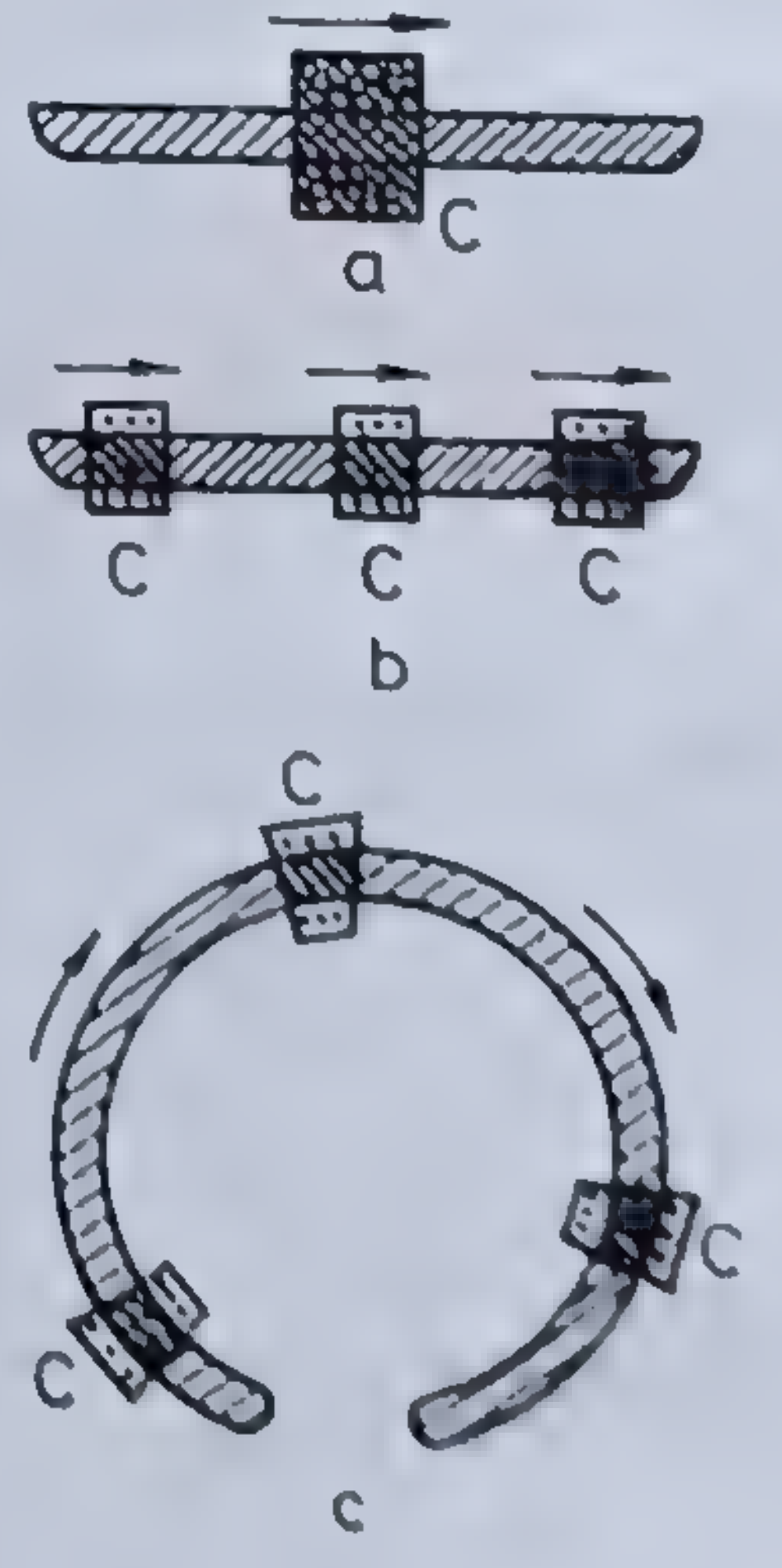


Fig. 18. Schiţe de instalaţii pentru topirea zonară: *a* — cu o singură trecere; *b* — liniară cu mai multe treceri; *c* — circulară, cu mai multe treceri; *C* — cuptoare.

*Aparate pentru cristalizarea din fază de vapori.* Sînt vase prin care un curent de gaz purtător, saturat cu vaporii substanţei care cristalizează, vine în contact cu o suprafaţă rece. C. sub forma unor tuburi închise servesc la obţinerea unor monocristale metalice (Zn, Cd) sau de sulfuri. Un gradient termic riguros controlat de-a lungul tubului provoacă sublimarea substanţei depuse la un capăt şi cristalizarea la capătul opus.

*PARTICULARITĂȚI PRIVIND ALEGEREA ȘI EXPLOATAREA C.* Complexitatea fenomenului cristalizării, multitudinea de parametri și inexistența unor abordări matematice sigure produc dificultăți în alegerea și exploatarea c., fiind necesar să se recurgă la experimente la scară redusă (laborator, pilot). Transpunerea la scară industrială nu înseamnă însă, chiar în condiții de maximă rigoare, garanția realizării parametrilor propuși. Chiar transpunerea la scară are toate caracteristicile unei variabile a procesului, dificil de cuantificat. Similitudinea între instalațiile pilot și cele industriale are la bază, între altele: caracteristici identice de curgere a fazelor; condiții de declanșare a cristalizării repartizate la fel în spațiul c. (suprasaturare identică, nuclee de aceeași compoziție, structură și dimensiuni); timpi de contact identici între faze etc. Se asigură astfel, în principiu, condiții inițiale și de viteză similare la cele două scări. Existența amestecării, a recirculării soluției, face de obicei greu de respectat condiția referitoare la regimul de curgere (sînt necesare experiențe cu trasori, determinarea funcțiilor de distribuție a duratelor de staționare a fazelor). La realizarea unor instalații de cristalizare, în cadrul cărora c. ocupă locul principal, sînt necesare informații specifice, cuprinse în următoarele categorii:

1. Substanța care face obiectul cristalizării, nume și formulă chimică; se va specifica dacă substanța este solvatată (hidratată) sau nu.

2. Producția instalației; aceasta este impusă adesea de considerente economice. Se va stabili modul de operare al c. (funcționare continuă sau în șarje).

3. Caracteristicile geometrice și granulometrice ale solidului cristalin. Forma, dimensiunile și granulometria cristalelor sînt impuse de utilizările lor ulterioare, de aspectul comercial, dar adesea ele sînt un compromis între aceste cerințe și cheltuielile făcute pentru a le realiza (durata necesară creșterii cristalelor, consumul de solvent, bilanțul energetic). Diferite tipuri de c. permit obținerea unor cristale de dimensiuni mici și uniforme, a unor cristale cu dispersie mare a dimensiunilor, pot efectua sortarea masei cristaline.

4. Puritatea impusă produsului va da indicații despre numărul de recristalizări necesare, va sugera intervenția pe parcursul desfășurării operației (în faza de nucleație, la creșterea cristalelor) cu substanțe auxiliare care să împiedice cristalizarea impurităților, apariția incluziunilor etc. Puritatea cristalelor trebuie să corespundă scopului în care sînt folosite. Specificarea unui grad înalt de puritate are ca urmare întotdeauna ridicarea prețului de cost al unității de produs.

5. Solventul folosit. Pentru cristalizarea din soluție, problema alegerii solventului are importanță atît pentru faza de cristalizare propriu-zisă, cît și pentru fazele adiacente ei (recuperare, filtrare, spălare, uscare). Se adaugă și considerente economice și de protecția muncii. Solvenții cei mai utilizați sînt apa, solvenții organici puri, fracțiile petroliere, amestecurile de apă cu solvenți organici. La alegerea solventului se ține seama de: a) solubilitatea substanței solide. Aceasta se exprimă ca masă dizolvată/masă de solvent, la o anumită temperatură. Pentru cristalizarea izohidrică, influența temperaturii asupra solubilității (diagrame de solubilitate, v. *Cristalizare, Solubilitate*) este cea care determină în principal balanța energetică a c. Pentru toate procedeele de cristalizare din soluție, datele de solubilitate permit calculul volumului c., al filtrelor, centrifugelor, conductelor, pompelor; b) puritatea solventului trebuie să fie un compromis între influența negativă a impurităților din solventul recirculat asupra cristalizării și asupra produsului finit și cheltuielile de recuperare și purificare; c) proprietăți fizice, chimice, toxicitatea solventului. Se va decide dacă este necesară protecția instalațiilor electrice, evacuarea atmosferei contaminate din instalație, protecția personalului; d) prețul de cost al solventului.

6. Compoziția amestecului supus cristalizării este determinată, de obicei, de instalațiile în care acest amestec este produs și care preced cristalizarea (reacția chimică, distilarea, evaporarea etc.). Se va stabili oportunitatea unei operații de corectare a compoziției amestecului, de exemplu, pentru îndepărtarea unor impurități.

7. Datele fizice necesare calculelor tehnologice ale instalațiilor de cristalizare (densități, viscozități, temperaturi de fierbere, de topire, călduri specifice etc.) sînt dificil de obținut pentru soluții concentrate, solide eutectice, substanțe frecvent vehiculate prin c. Este necesară o experimentare prealabilă.

În cursul descrierii c. au fost subliniate dezavantajele specifice fiecărui tip sau categorii de aparate. În general, circularea suspensiilor, a topiturilor, a soluțiilor fierbinți, la temperaturi apropiate de valorile de saturație ridică probleme de alegere a pompelor, de stabilire a traseelor de conducte, de însoțire a acestor conducte, pentru a împiedica colmatarea lor, de curățire a aparatelor. Punerea la punct a c. industriale este rezultatul unei evaluări permanente a performanțelor utilajelor, urmată de propuneri de îmbunătățire a lor. Prin această procedură se ating, în mod treptat, condițiile optime de exploatare.

*Bibl.:* Bamforth, A. W., *Industrial Crystalisation*, Leonard-Hill, London, 1965; Mullin, J. W., *Crystallisation*, Butterworths, London, 1972; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1984.

**CRISTALOGRAFIE**, știință care se ocupă cu studiul cristalelor. Cuprinde următoarele subdomenii:

C. *geometrică morfologică* se referă la studiul unor probleme legate de forma exterioară a cristalelor dezvoltate ca poliedre mărginite de fețe plane, vizînd, totodată, clasificarea și morfologia lor. Ea operează pe baza unor legi proprii (legile c. morfologice), a elementelor de simetrie morfologică a cristalelor, sisteme cristalografice (v. *Sisteme cristalografice*) și clase de simetrie (v. *Clase de simetrie*);

C. *geometrică structurală* studiază structura internă a cristalelor, respectiv rețelele sistemelor cristalografice, grupurile spațiale de simetrie, structurile și tipurile de structuri;

C. *fizică* efectuează cercetări asupra proprietăților fizice ale cristalelor, dependente calitativ de structura și implicit de simetria substanțelor cristalizate. În mod concret este vorba de studii optice (microscopice), studii cu ajutorul radiațiilor X (determinarea simetriei a structurii și componenților) și studii cu ajutorul fasciculelor de electroni (determinări cu microscopul electronic și microsonda electronică);

*Cristalogeneza* studiază formarea substanțelor cristalizate prin cristalizare, creșterea cristalelor, precum și fenomenele de dizolvarea și coroziunea cristalelor. Aceste studii prezintă deosebit interes pentru sinteza unor cristale speciale (diamante, rubine etc.), dar mai ales pentru metalurgie, în procesele de turnare a metalelor, de sinterizare a pulberilor, de cementare, în operațiile de protecția contra coroziunii, de obținere a unor semiconductori etc.

**Legile c. morfologice**

*Legea constanței unghiurilor* stabilește că unghiurile diedre cuprinse între două fețe sau două muchii determinate, la diferiții indivizi cristalizați ai unei specii minerale, sînt întotdeauna egale în aceleași condiții de presiune și temperatură.

*Legea raționalității* sau a raporturilor ori a trunchierilor raționale, dată de Haüy, este legea fundamentală a c. geometrice. Conform acesteia, un cristal oarecare poate fi considerat întotdeauna rezultatul modificărilor aduse unei forme fundamentale paralelipipedice, prin trunchierea colțurilor și a muchiilor. Ea precizează că fețele unui cristal sînt astfel așezate față de altele, încît rapoartele parametrilor lor pe cele trei axe de coordonate sînt numere raționale, în general, simple.

*Principiul simetriei* se referă la una din cele mai importante și evidente proprietăți ale cristalelor, conform căreia oricît de variate ar fi ca formă exterioară, cristalele unei specii minerale prezintă, întotdeauna, aceeași simetrie, adică aceeași așezare regulată, ritmică, a elementelor de același fel a formei poliedrice (fețe, muchii, colțuri).

*Legea zonelor*, formulată de Weiss, are în vedere faptul că mai multe feţe ale unui cristal care se întretaie după muchii paralele constituie o zonă, iar o faţă a unui cristal aparţine, în general, la cel puţin două zone. Conform legii zonelor, la apariţia progresivă a unui cristal, plecînd de la un tetraedru fundamental, fiecare faţă este determinată de zonele pe care le formează între ele feţele precedente.
*Legea Euler-Descartes* precizează că prin intersecţia a două feţe plane ale unui poliedru rezultă o muchie, iar prin intersecţia a trei sau mai multe feţe plane, rezultă un colţ al poliedrului.

*Bibl.*: Bolgiu, O., *Cristalografie*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.

## CRISTALOHIDRAŢI v. HIDRAŢI

## CRISTALON v. ABRAZIVI

## CRISTOBALIT v. CUARŢ

**CRITERII DE SIMILITUDINE**, grupuri adimensionale de mărimi şi constante fizice, chimice sau din alte domenii, folosite în analiza desfăşurării unui fenomen (v. *Analiză dimensională*, *Adimensionalizare*). Studiul teoretic şi experimental pune în evidenţă factorii care influenţează un proces. Fie *m* numărul acestor factori. Prin scrierea dimensiunilor acestor mărimi se stabilesc mărimile fundamentale implicate în proces. Fie *n* numărul lor ($n \leqslant m$). Pentru procese mecanice, mărimile fundamentale sînt lungimea, masa, timpul, deci *n* este 3. Pentru procese termice, *n* este 4 (mărimilor fundamentale li se adaugă temperatura). Pentru fenomene termoelectrice, *n* este 5 (apare în plus intensitatea curentului electric). Pentru definirea mărimilor fundamentale v. *Sistem de unităţi de măsură*. Orice ecuaţie ce stabileşte o legătură între mărimile fizice şi constantele dimensionale semnificative pentru un anumit fenomen poate fi folosită pentru obţinerea de **c. de s.** Pe baza teoremei $\pi$ a lui Buckingham se demonstrează că:
1. Pentru descrierea unui proces sînt necesare şi suficiente un număr de grupuri adimensionale dat de:

$$i = m - n \qquad (1)$$

2. Ecuaţia fenomenului poate fi pusă sub o formă care să cuprindă numai aceste grupuri (**c. de s.**) (v. *Analiză dimensională*, ecuaţia (2)). Cele *i* grupuri adimensionale nu sînt singurele care se pot deduce pentru procesul respectiv. Orice alt grup imaginat cu cele *m* mărimi poate fi însă exprimat în funcţie de cele *i* **c. de s.** stabilite anterior. Avantajele utilizării **c. de s.** în analiza fenomenelor rezultă din:
1) Posibilitatea comparării proceselor similare şi a transpunerii la scară, de aici şi denumirea de **c. de s.** (v. *Transpunere la scară*).
2) Independenţa criteriilor de sistemul de unităţi de măsură folosit. Se impune numai condiţia ca în interiorul unui **c. de s.** toate mărimile să fie exprimate în acelaşi sistem de unităţi.
3) Reducerea semnificativă a numărului de experienţe necesare obţinerii de informaţii despre un fenomen, fără a altera calitatea concluziilor. Fie exemplul următor, luat din categoria de procese termice. Transferul căldurii de la un fluid aflat în curgere în interiorul unei conducte rectilinii, de secţiune circulară, la un mediu exterior, prin peretele conductei, este influenţat de $m = 7$ mărimi, şi anume: coeficientul parţial de transfer termic între fluid şi peretele conductei, căldura specifică a fluidului, densitatea, viscozitatea, conductivitatea sa termică, viteza de curgere, diametrul conductei. Dintre aceste 7 mărimi, 6 sînt independente. Cunoaşterea lor determină valoarea celei de-a 7-a. Pentru acest fenomen, numărul de mărimi fundamentale este $n = 4$. Există deci $i = 3$ grupuri adimensionale, dintre care două independente. Presupunînd că se fac măsurători pentru trei valori ale fiecărei variabile independente, volumul experimental este redus de la $3^6 = 729$, la $3^2 = 9$ măsurători.
4. Posibilitatea de a studia un fenomen cu ajutorul altuia analog, respectînd **c. de s.**
Dezavantajele utilizării **c. de s.** constau, în principal, în faptul că pentru stabilirea formei exacte a ecuaţiilor fenomenelor scrise în termeni de **c. de s.** (ecuaţii denumite *criteriale*) sînt necesare măsurători suplimentare şi că respectarea valorilor numerice a **c. de s.** nu este întotdeauna posibilă. În cazul transpunerii la scară, păstrarea valorilor unor **c. de s.** exclude posibilitatea păstrării valorilor altor criterii; se stabileşte în aceste cazuri care criterii sînt mai importante. Similitudinea nu mai poate fi, deci, totală.
O clasificare a **c. de s.** cuprinde:
1) Simplecşi, **c. de s.** sub forma unor rapoarte de două mărimi de aceeaşi natură (raportul unor lungimi, al unor temperaturi, radianul—raportul între lungimea unui cerc şi raza sa—, ş.a.).
2) Complecşi, **c. de s.** alcătuite din mai multe mărimi şi constante.
**Metode de obţinere a c. de s.** Un mod de deducere a **c. de s.** a fost prezentat (v. *Analiză dimensională*).
*Evidenţierea proprietăţilor care influenţează un fenomen.* Aceste proprietăţi vor avea aceleaşi dimensiuni. Ele grupează cel puţin o dată cele *m* mărimi care intervin în desfăşurarea fenomenului. Pentru ilustrare se expune cazul curgerii unui fluid, ce depinde de patru forţe:

— gravitaţionale $\Phi_g = \rho\, g\, l^3$

— de presiune $\Phi_p = \Delta p\, l^2$

— de inerţie $\Phi_\rho = \rho\, l^3 \dfrac{dv}{d\theta} = \rho\, l^2 v^2$

— viscoase $\Phi_\mu = l^2 \mu \dfrac{dv}{dx} = l\, \mu\, v.$

Aceste forţe, exprimate în aceleaşi dimensiuni, formează proprietăţile definite anterior. În scrierea acestor expresii s-a ţinut seamă că dimensiunile unei diferenţiale sînt cele ale mărimii diferenţiate şi că în deducerea **c. de s.** înlocuirea diferenţialelor cu mărimile diferenţiate nu afectează rezultatele analizei dimensionale. **C. de s.** se obţin făcînd raportul oricăror perechi din aceste forţe (fig. 1). Efectuînd toate combinaţiile

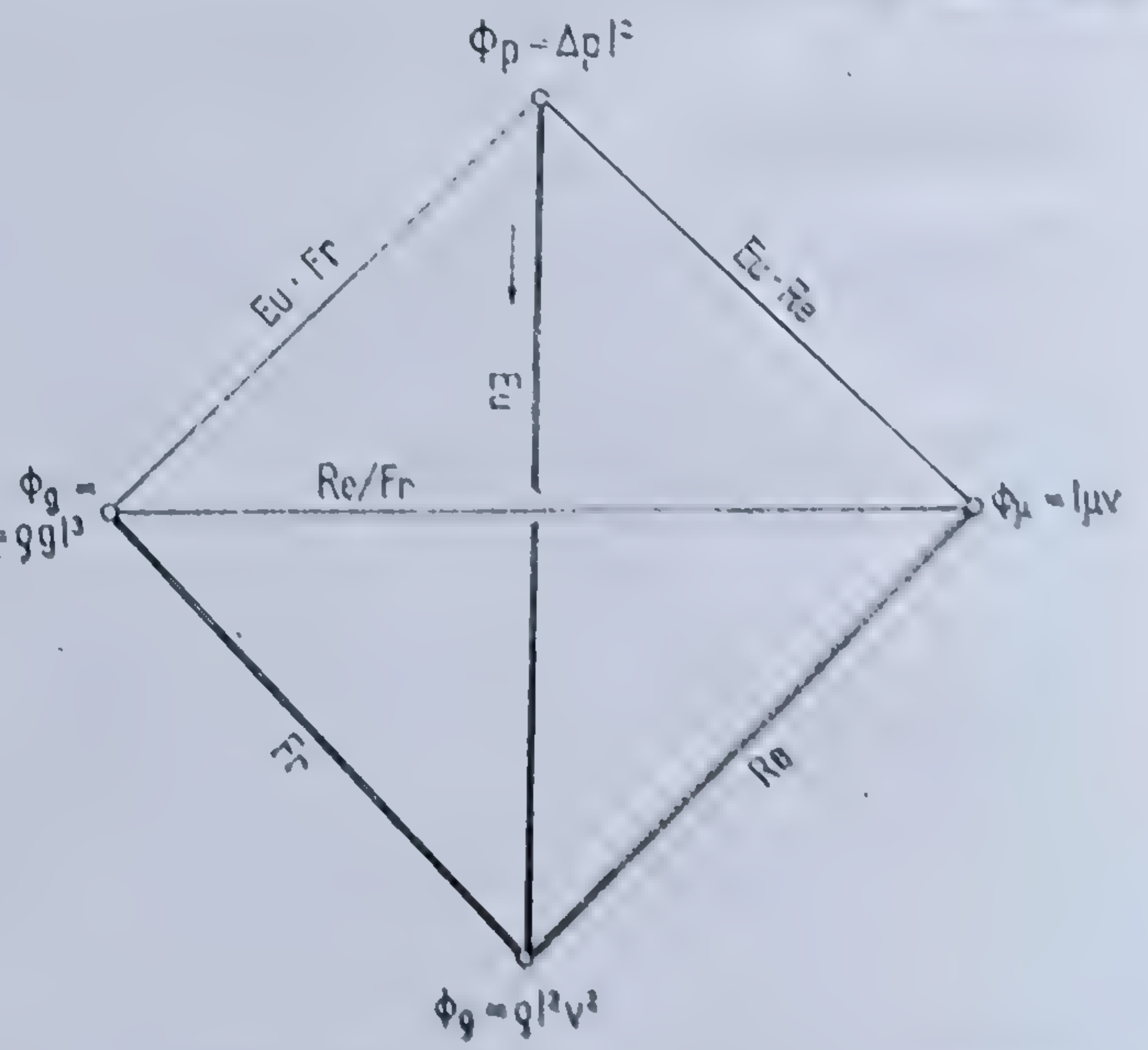


Fig. 1. Reprezentarea simbolică a deducerii criteriilor de similitudine pentru curgerea fluidelor.

posibile rezultă mai mult de trei criterii, număr suficient, conform relaţiei (1) pentru descrierea curgerii fluidelor. Pentru a deduce, folosind o asemenea schemă, numărul exact de criterii dat de ecuaţia (1), trebuie ca între nodurile reţelei să se poată circula într-un mod şi numai într-unul. Traiectoriile dublate din fig. 1 satisfac această condiţie, dar soluţia problemei nu este unică.

*Obţinerea* c. de s. *din ecuaţiile matematice ale proceselor.* Deşi rezolvarea modelelor matematice ar da informaţii mai exacte despre cazul studiat, există situaţii frecvente cînd rezolvarea nu este posibilă sau ar cere un efort considerabil. Este cazul ecuaţiei Navier-Stokes, rezolvată pentru un număr restrîns de cazuri şi cu numeroase simplificări. C. de s. care intervin în fenomenele de curgere a fluidelor pot fi deduse din această ecuaţie. Ecuaţia Navier-Stokes scrisă pentru direcţia verticală (axa $z$), în cazul curgerii unui fluid necompresibil, în cîmp gravitaţional, în regim staţionar, este:

$$w_x \frac{\partial w_x}{\partial x} + w_y \frac{\partial w_y}{\partial y} + w_z \frac{\partial w_z}{\partial z} =$$

$$= g - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\mu}{\rho} \left( \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 w_z}{\partial z^2} \right) \qquad (2)$$

Folosind observaţiile anterioare despre dimensiunile diferenţialelor, ecuaţia (2) este echivalentă dimensional cu

$$\left[\frac{w^2}{l}\right] = [g] - \left[\frac{p}{\rho l}\right] + \left[\frac{\mu w}{\rho l^2}\right] \qquad (3)$$

Împărţind doi cîte doi termenii acestei relaţii se obţin c. de s. hidraulică Frou de, Euler, Reynolds:

$$\frac{g}{\frac{w^2}{l}} = \frac{gl}{w^2} = \mathrm{Fr} \qquad (4)$$

$$\frac{p}{\rho l} : \frac{w^2}{l} = \frac{p}{\rho w^2} = \mathrm{Eu} \qquad (5)$$

$$\frac{w^2}{l} : \frac{\mu w}{\rho l^2} = \frac{wl\rho}{\mu} = \mathrm{Re} \qquad (6)$$

Folosirea c. de s. în studiul proceselor fizice, chimice etc., a început cu un secol în urmă, lucrările lui Helmholtz în acest domeniu datînd din anul 1873. Contribuţii hotărîtoare au avut lucrările lui Reynolds (1899) şi mai tîrziu ale lui Buckingham (1914). Deoarece, aşa cum s-a arătat, obţinerea c. de s. nu este o problemă unic determinată, tradiţia ştiinţifică a impus pentru fiecare clasă de fenomene anumite c. de s. Foarte productivă ca tehnică de analiză şi ca metodologie de calcul, folosirea c. de s. şi a ecuaţiilor criteriale este totuşi o metodă semiempirică. Coeficienţii numerici şi exponenţii c. de s. se obţin experimental şi nu au întotdeauna o semnificaţie fizică precisă. Caracterul empiric este ilustrat şi de numărul mare de c. de s. şi de ecuaţii criteriale pe care literatura îl amplifică în continuare. Pe lîngă c. de s. cu valabilitate recunoscută în multe domenii, cum sînt Re, Pr, St etc., criterii care prin structura lor indică şi înrudiri între fenomenele în care intervin, foarte multe criterii au o mare specificitate, fiind valabile în domenii restrînse (de exemplu, c. de s. ce privesc unele fenomene capilare, unde de şoc în medii fluide etc.). O utilizare a c. de s. concomitent cu modelele matematice dezvoltate ale proceselor prezintă avantajul comparării rezultatelor prin mijlocirea unor mărimi (c. de s.) ce nu depind de scara geometrică şi de sistemul de unităţi de măsură folosit. În tabelul 1 se prezintă o sistematizare a c. de s. importante în chimie şi în ingineria chimică. Neexistînd un standard recunoscut pentru denumirea c. de s. identificarea lor se va face folosind atît simbolul utilizat, cît şi definiţia anexă. Notaţiile de la sfîrşitul articolului îşi păstrează valabilitatea atîta timp cît în interiorul tabelului nu se fac alte specificaţii. Nu au fost trecute unităţi de măsură în dreptul simbolurilor, ci numai dimensiunile lor deoarece c. de s. nu impun folosirea anumitor unităţi.

*Notaţii:*

$A$ — arie, $L^2$
$a$ — lăţimea orificiului (fantei), $L$
$A$ — aria de transfer termic pe unitatea de volum, $L^{-1}$
$b$ — lăţime de curgere, $L$
$c$ — căldură specifică, $L^2\theta^{-2}T^{-1}$
$c_A$ — concentraţie, $ML^{-3}$
$c_b$ — capacitate specifică a vaporilor, $L\theta^2M^{-1}$
$c_m$ — capacitate de masă, $L^3M^{-1}$
$C_p$, $C_v$ — călduri specifice la presiune, respectiv volum constant, $L^2\theta^{-2}T^{-1}$
$c_q$ — capacitate termică, $L^2\theta^{-2}T^{-1}$
$d$ — diametru, $L$
$d_e$ — diametru echivalent, $L$
$d_h$ — diametru hidraulic, $L$
$D$ — coeficient de difuziune, $L^2\theta^{-1}$
$e$ — porozitate, fracţie de goluri
$e$ — emisivitate superficială
$E$ — modul de elasticitate, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$E_a$ — energie de activare, $L^2\theta^{-2}$
$E_b$ — modulul în masă, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$f$ — frecvenţă, $\theta^{-1}$
$F$ — forţă, $ML\theta^{-2}$
$F_b$ — forţa pe unitatea de lungime a rulmentului, $M\theta^{-2}$
$F_R$ — forţă de rezistenţă la curgere, $ML\theta^{-2}$
$g$ — acceleraţia gravitaţională, $L\theta^{-2}$
$G$ — flux de substanţă, coeficient de transfer de masă, $ML^{-2}\theta^{-1}$
$h$ — coeficient de transfer termic, $MT^{-1}\theta^{-3}$
$h_c$ — coeficient de transfer termic convectiv, $MT^{-1}\theta^{-3}$
$H$ — schimb de energie pe unitatea de masă, $L^2\theta^{-2}$
$H'$ — coloană de fluid, $L$
$H_e$ — puterea cîmpului, $QL^{-1}\theta^{-1}$
$j$ — căldură produsă în unitatea de volum şi în unitatea de timp, $ML^{-1}\theta^{-3}$
$k$ — conductivitate termică, $MLT^{-1}\theta^{-3}$
$k_c$ — coeficient de transfer de masă, $L\theta^{-1}$
$L$, $l$ — dimensiune caracteristică, $L$
$L_m$ — distanţa de la punctul central la suprafaţă, $L$
$n$ — concentraţie adimensională (raport de greutăţi)
$n$ — conţinut specific de masă de substanţă (raport de mase)
$n_m$ — conţinut de umiditate (greutate)/(greutate gaz uscat)
$N$ — viteza de rotaţie, $\theta^{-1}$
$P$ — presiune, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$\Delta p$ — cădere de presiune, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$p_b$ — presiunea de ungere, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$p_s$ — presiune statică, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$p_v$ — presiune de vapori, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$p_\sigma$ — presiune capilară, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$\Delta p_f$ — pierdere de presiune datorită frecărilor, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$q$ — flux termic, $ML^2\theta^{-3}$
$q^*$ — flux termic pe unitatea de suprafaţă, $M\theta^{-3}$
$Q$ — căldură produsă pe unitatea de masă, $L^2\theta^{-2}$
$r$ — căldura latentă pentru schimbare de fază, $L^2\theta^{-2}$
$r_v$ — căldura de vaporizare, $L^2\theta^{-2}$

*Tabelul 1*

Criterii de similitudine folosite în chimie și în ingineria chimică

| Nr. crt. | Denumirea criteriului | Simbol | Relația de definiție | Semnificație | Domeniul de utilizare |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Arhimede | Ar | $[gL^3\rho(\rho - \rho_0)]/\mu^2$<br>$\rho_0$, densitatea fluidului<br>$\rho$, densitatea particulei solide | (Re) (forță gravitațională)/(forță viscoasă) | Sedimentare, fluidizare, decantarea lichidelor |
| 2 | Arrhenius | — | $E_a/(RT)$<br>$R$, constanta gazelor | Energie de activare/ energie potențială | Viteza proceselor chimice |
| 3 | Bagnold | B | $(3c\alpha\rho_g V^2)/(4d\rho_p g)$<br>$\rho_g$, densitatea gazului<br>$\rho_p$, densitatea particulei | Forță de frecare/ Forță gravitațională | Antrenarea particulelor |
| 4 | Bingham | Bm | $(\tau_y L)/\mu_p V$<br>$L$, lățimea canalului | Tensiune de curgere/ tensiune datorată viscozității | Curgerea fluidelor nenewtoniene |
| 5 | Biot (pentru transfer termic) | Bi | $hL_m/k$ | Rezistența termică în planul fibrei medii/ rezistența termică a filmului superficial | Transfer termic |
| 6 | Biot (pentru transfer de masă) | $Bi_m$ | $(k_cL)/D_t$<br>$L$, grosimea stratului de solid<br>$D_t$, coeficient de difuzie | Viteza de transfer de masă la interfață/viteza de transfer în stratul solid | Transfer de masă |
| 7 | Bodenstein | Bo | $VL/D_{ef} = Pe_m$<br>$L$, lungimea reactorului<br>$D_{ef}$, difuzivitate axială efectivă | | Reactoare chimice neideale |
| 8 | Bond | Bo | $(\rho - \rho') L^2 g/\sigma$<br>$\rho$, densitatea picăturii sau bulei<br>$\rho'$, densitatea mediului | Raportul forțelor gravitațională și date de tensiunile superficiale | Atomizare, curgeri bifazice |
| 9 | Brinkman | Br | $(\mu V^2)/(k\Delta t)$<br>$\Delta t$, diferență de temperatură | Raportul căldurilor generată și transferată | Transfer termic în curgere |
| 10 | Carnot | Ca | $(T_2 - T_1)/T_2$ | Eficiența ciclului Carnot care are loc între temperaturile $T_{1,2}$ | Termodinamică |
| 11 | Număr de cavitație | $\sigma_c$ | $[(p - P_v)/\rho]/(V^2/2)$<br>$p$, presiune statică absolută, locală<br>$P_v$, presiune de vapori | | Cavitație |
| 12 | Criteriu de curgere | $C_Q$ | $V_f/(N d)$<br>$d$, diametrul agitatorului | | Putere necesară la ventilatoare etc. |
| 13 | Damköhler I | $Da_I$ | $UL/(Vc_A)$ | Viteza de reacție/ viteza de curgere | Transfer de moment, masă și căldură însoțite de reacții chimice |
| 14 | Damköhler II | $Da_{II}$ | $UL^2/(Dc_A)$ | Viteza de reacție/viteza de difuzie moleculară | |
| 15 | Damköhler III | $Da_{III}$ | $QUL/(C_p Vt)\times 1/\rho$ | Căldură eliberată/ transfer termic în fluid | |
| 16 | Damköhler IV | $Da_{IV}$ | $QUL^2/(kt)$ | Căldură eliberată/ transfer termic conductiv | |
| 17 | Damköhler V | $Da_V$ | v. criteriul Re | | |
| 18 | Darcy | | $4f$, v. criteriul Fanning | | Hidrodinamică |
| 19 | Deborah | D | $\theta_r/\theta_0$<br>$\theta$, timp. | Timp de relaxare/timp de observație | Reologie |
| 20 | Criteriu de difuzie | $\beta$ | $D\theta/L_m^2$<br>$D$, difuzivitate | | Transfer de masă |
| 21 | Eckert | $N_E$ | $V_\infty^2/C_p T\Delta$<br>$V_\infty$, viteza fluidului la distanță mare de corp | | Curgerea fluidelor compresibile |
| 22 | Criteriu de elasticitate | $El_1$ | $(\theta_r \mu)/(\rho R^2)$<br>$R$, raza conductei | Raportul forțelor elastică și de inerție | Reologie |
| 23 | Criteriu de elasticitate | $K_E$ | $(\rho C_p)/\beta E$ | | Reologie |

*Tabelul 1* (continuare)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 24 | Ellis | $N_{El}$ | $\mu_0 V/(\tau_{\frac{1}{2}} \cdot 2R)$<br>$\mu_0$, viscozitate de forfecare nulă<br>$\tau_{\frac{1}{2}}$, tensiunea de forfecare la $\mu = \frac{1}{2}\mu_0$<br>$R$, raza tubului |  | Reologic |
| 25 | Eötvös | Eo | v. criteriul Bond |  |  |
| 26 | Euler I | Eu | $\Delta P_F/(\rho V^2)$<br>$\Delta P_F$ pierderi de presiune datorate frecărilor |  | Hidrodinamică |
| 27 | Euler II | Eu | $\left(-\frac{dp}{dL}\right)\frac{d}{\rho V^2}$<br>$d$, diametrul conductei<br>$dp/dL$, gradient de presiune |  | Hidrodinamică |
| 28 | Fanning | f | $\frac{d\,\Delta P_F}{2\rho V^2 L}$<br>$d$, dimensiune caracteristică<br>$L$, lungimea conductei |  | Hidrodinamică |
| 29 | Fenske | $N_F$ |  | Numărul treptelor de separare într-un proces | Transfer de masă |
| 30 | Criteriu de fluidizare | — | $V/V_0$ | Raportul vitezelor fluidului, actuală şi la începutul fluidizării | Fluidizare |
| 31 | Fourier pentru transfer termic | $Fo_h$ | $k\theta/(\rho C_p L_m)$ |  | Transfer termic în regim nestaţionar |
| 32 | Fourier pentru transfer de masă | $Fo_m$ | $\frac{D\theta}{L^2} = \frac{k_c\theta}{L}$ |  | Transfer de masă în regim nestaţionar |
| 33 | Froude I | Fr | $V^2/gl$ | Forţe de inerţie/forţe gravitaţionale | Hidrodinamică |
| 34 | Froude II | Fr | $V/(gl)^{1/2}$ |  | Hidrodinamică |
| 35 | Froude de rotaţie | Fr | $DN^2/g$<br>$D$, diametrul agitatorului |  | Amestecarea fluidelor |
| 36 | Galilei | Ga | $L^3 g\rho^2/\mu$ | Re (forţă gravitaţională)/forţă viscoasă | Hidrodinamică |
| 37 | Graetz | Gz | $V_m C_p/kL$ | Capacitate termică/transfer convectiv | Transfer termic |
| 38 | Grashof | Gr | $(L^3\rho^2 g\beta\Delta t)/\mu^2$ |  | Convecţie liberă |
| 39 | Hatta | $\beta$ | $(rCD)^{1/2}\tanh(rCD)^{1/2}$<br>$r$, constanta vitezei de reacţie |  | Absorbţie gaz-lichid cu reacţie chimică |
| 40 | Criteriu homocrom | Ho | $Vt/l$<br>$t$, timp de parcurgere a distanţei $l$<br>$l$, lungime caracteristică | Durata procesului/timp necesar parcurgerii distanţei $l$ | Alegerea scărilor de timp |
| 41 | Factor J (transfer termic) | $J_t$ | $\mathrm{Nu}/\mathrm{Re}\,\mathrm{Pr}^{1/3}$ |  | Fenomene de transfer |
| 42 | Factor J (transfer de masă) | $J_m$ | $\left(\frac{\rho k_c}{G}\right)\left(\frac{\mu}{\rho D}\right)^{2/3}$ |  | Fenomene de transfer |
| 43 | Kármán I | K, $N_K$ | $\frac{\rho d^3}{\mu^2}\left(-\frac{dp}{dL}\right) = \frac{\rho d^3}{\mu^2}2(\mathrm{Re}^2 f)$<br>$d$, diametrul conductei $dp/dL$, gradient de presiune $= 2\mathrm{Re}^2 f$ |  | Hidrodinamică |
| 44 | Knudsen | Kn | $l/L$ | Drum liber mijlociu/dimensiune caracteristică | Fenomene în domeniul Knudsen |
| 45 | Knudsen | Kn | $\rho D_{AB}/(\zeta D_{KA})$ | Difuziune în masă/difuziune Knudsen | Difuziune |

*Tabelul 1* (continuare)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 46 | Knudsen | Kn | $3eD_{AB}/4\zeta K_0 \bar{u}_A$<br>$K_0$, constanta de permeabilitate Knudsen<br>$\bar{u}_A$, viteza moleculară medie de echilibru a speciei $A$ |  | Difuziune |
| 47 | Lagrange | La | $\pi/(\mu L^3 N^2)$<br>$L$, dimensiune caracteristică a agitatorului |  | Amestecare |
| 48 | Lewis | Le | Sc/Pr sau Pr/Sc |  | Transfer de masă şi căldură |
| 49 | Luikov | Lu | $k_c L/\alpha$ |  | Transfer de masă şi căldură |
| 50 | Liaşcenko | Ly | $\mathrm{Re}^3/\mathrm{Ar}$ |  | Fluidizare |
| 51 | McAdams | — | $h^4 L\mu/(k^3\rho^2 gr)$ |  | Condensare |
| 52 | Mach | Ma | $V/V_s$<br>$V_s$, viteza sunetului în fluid | Viteza fluidului/viteza sunetului | Hidrodinamică |
| 53 | Marangoni | Ma | $\frac{\Delta\sigma}{\Delta t} \times \frac{\Delta t}{\Delta L} \times \frac{L}{\mu\alpha}$<br>$L$, grosimea stratului |  | Convecţie celulară |
| 54 | Miniovici | Mn | $S\ R/e$<br>$R$, raza porului |  | Uscare |
| 55 | Newton | Ne | $F/\rho V^2 L^2$ | Forţă aplicată/forţă inerţială | Amestecare |
| 56 | Newton | Ne | $F_R/\rho V^2 L^2$ | Forţă de rezistenţă/forţă inerţială | Hidrodinamică |
| 57 | Nusselt | Nu | $hL/k$ | Transfer termic global/transfer conductiv | Transfer termic |
| 58 | Nusselt pentru film | $\mathrm{N_T}$ | $\mathrm{Ga}^{1/3}$ |  | Film descendent |
| 59 | Péclet | Pe | $\rho C_p VL/k = \mathrm{RePr}$ | (Transfer termic în masa de fluid)/(transfer termic convectiv) | Transfer termic convectiv |
| 60 | Péclet pentru transfer de masă | $\mathrm{Pe_m}$ | $LV/D = \mathrm{Re\ Sc}$ | Transfer în masa de fluid/transfer difuzional | Transfer de masă |
| 61 | Poiseuille |  | $D^2\left(-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}L}\right)\frac{1}{\mu V}$<br>$D$, diametrul conductei<br>$\mathrm{d}p/\mathrm{d}L$, gradient de presiune | Are valoarea 32 pentru curgeri laminare în conducte circulare | Hidrodinamică |
| 62 | Pomeranţev | Po | $JL^2/k(t_m - t_0)$<br>$t_m$, temperatura mediului<br>$t_0$, temperatura iniţială a corpului |  | Transfer termic |
| 63 | Prandtl | Pr | $\mu C_p/k$ | Transfer difuzional de moment/difuzivitate termică | Transfer termic |
| 64 | Raport de viteze Prandtl | $\mathrm{u}^+$ | $V/(\tau_w/\rho)^{1/2}$<br>$V$, viteza locală a fluidului |  | Hidrodinamică |
| 65 | Lungime Prandtl | $\mathrm{y}^+$ | $L(\rho\tau_w)^{1/2}/\mu$<br>$L$, distanţa de la perete |  | Hidrodinamică |
| 66 | Număr de radiaţie | $\mathrm{K_s}$ | $kE/(\sigma\eta T^3)$ |  | Transfer termic radiant |
| 67 | Raportul căldurilor specifice | $\gamma$ | $C_p/C_v$ |  | Termodinamică |
| 68 | Rayleigh I | Ra | $V(\rho L/\sigma)^{1/2} = \mathrm{We_{II}}$ |  | Atomizare, hidrodinamică |
| 69 | Rayleigh II | Ra | $\mathrm{Ra} = \mathrm{Pr\ Gr}$ |  | Convecţie liberă |
| 70 | Factor de recuperare | $\mathrm{R_r}$ | $C_p(t_1 - t_2)/V^2$<br>$t_1$, temperatura adiabată a peretelui<br>$t_2$, temperatura fluidului în mişcare |  | Transfer termic în fluide compresibile |
| 71 | Reynolds | Re | $\rho VL/\mu$ | Forţă de inerţie/forţă datorată viscozităţii | Hidrodinamică |

*Tabelul 1* (continuare)

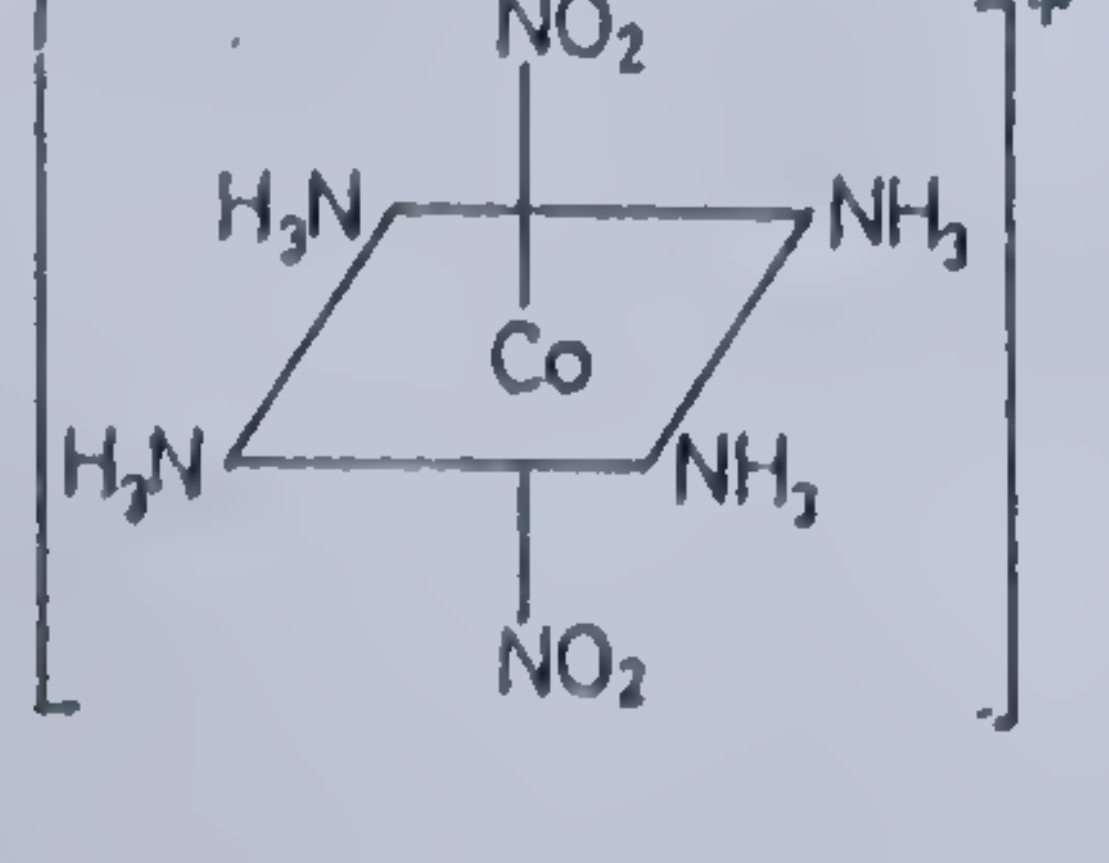
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| 72 | Criteriul Reynolds de rotație | $\mathrm{Re}_r$ | $L^2N\,\rho/\mu$<br>$L$, diametrul agitatorului | | Amestecare |
| 73 | Criteriul Reynolds de intrare | $\mathrm{K}_E$ | $L/d_h$ Re<br>$L$, lungime de intrare | V. Criteriul Re | Hidrodinamică |
| 74 | Factor de rugozitate | | $e/L$<br>$e$, înălțimea asperităților peretelui | | Frecarea fluidelor in curgere |
| 75 | Schiller | Sch | $V\left[\frac{3}{4}\,\frac{\rho\gamma_f}{g\mu(\gamma_s-\gamma_f)}\right]^{1/3}$<br>$V$, viteza fluidului<br>$\gamma_{f,s}$, densitățile fazei fluide și solide | | Fluidizare |
| 76 | Schmidt | Sc | $\mu/\rho D$ | Viscozitate cinematică/coeficient de difuzie | Transfer de masă |
| 77 | Sherwood | Sh | $k_c\,L/D$ | | Transfer de masă |
| 78 | Stanton | St | Nu/RePr | Căldură transferată/capacitate termică a fluidului | Fenomene de transfer termic |
| 79 | Stefan | $\bar{\mathrm{S}}\bar{\mathrm{t}}$ | $\pi\,LT^3/k$ | | Radiație termică |
| 80 | Strouhal | Sr | $fL/V$ | | Curgeri nestaționare, vîrtejuri |
| 81 | Taylor I | Ta | $\omega_c\,R_a^{1/2}\,a^{3/2}\rho/\mu$<br>$\omega_c$, viteza unghiulară a cilindrului<br>$R_a$, raza medie a inelului | | Stabilitatea curgerii in spații inelare cu cilindri rotativi |
| 82 | Taylor II | Ta | $(2\,\omega\,L^2\rho/\mu)^2$<br>$\omega$, viteza de răsucire<br>$L$, înălțimea stratului de lichid | | Efectul rotației asupra convecției libere |
| 83 | Thiele (modulul Thiele) | $\varphi$ | $(\mathrm{Da}_{II})^{1/2}$ | | Difuziune in catalizatori solizi |
| 84 | Grup de radiație Thring | | $\rho\,C_p V/e^*\,\eta\,T^3$ | | Radiație termică |
| 85 | Thring-Newby | 0 | $[(V_{m1}+V_{m0})/V_{m0}](2R/L)$<br>$V_{m0}$, flux de masă în duză<br>$V_{m1}$, flux de masă în jurul duzei<br>$R$, raza echivalentă a duzei<br>$L$, înălțimea furnalului | | Combustie |
| 86 | Criteriu de trunchiere | $\tau$ | $\mu\gamma/P$ | Tensiune de forfecare, tensiune pe direcția normalei | Reologie |
| 87 | Weber I | $\mathrm{We}_I$ | $(V^2\rho\,L)/\sigma$ | | Formarea bulelor |
| 88 | Weber II | $\mathrm{We}_{II}$ | $(\mathrm{We}_I)^{1/2}$ | | |
| 89 | Weber III | $\mathrm{We}_{III}$ | $L^3N^2\rho/\sigma$<br>$L$, diametrul agitatorului | | Amestecare |
| 90 | Weissenberg | We | $\omega_3 V/(\omega_1\,L)$<br>$\omega_3=\int_0^\infty sG(s)\,ds$<br>$\omega_1=\int_0^\infty G(s)\,ds$<br>$G$, modul de relaxare a viscoelasticității liniare<br>$s$, efort elastic recuperabil | | Curgere viscoelastică |

*Notă.* Simbolurile criteriilor de similitudine nu sînt recunoscute și universal acceptate. De exemplu, pentru criteriul Re se folosește și notația $N_{\mathrm{Re}}$, $N$ semnificînd număr, criteriu. Pentru recunoașterea unui criteriu de similitudine se va cerceta definiția sa.

$R$ — rază, L
$R_H$ — raza hidraulică, L
$s$ — căldura specifică a aerului umed, $L^2\theta^{-2}T^{-1}$
$t$ — temperatură, T
$T$ — temperatură absolută, T
$\Delta t, \Delta T$ — diferență de temperatură, T
$U$ — viteză de reacție, $ML^{-3}\theta^{-1}$
$v_s$ — viteza la suprafața solidului, $L\theta^{-1}$
$V, v$ — viteză, $L\theta^{-1}$
$V_f$ — debit volumetric, $L^3\theta^{-1}$
$V_m$ — debit masic, $M\theta^{-1}$
$W$ — volum, $L^3$
$W^*$ — volum brut, $L^3$
$x$ — coordonată a sistemului, L
$\alpha$ — difuzivitate termică, $L^2\theta^{-1}$
$\beta$ — coeficient de expansie volumică, $T^{-1}$
$\beta^*$ — coeficient Dufour, T
$\gamma$ — greutate specifică, $ML^{-2}\theta^{-2}$
$\dot{\gamma}$ — viteza de forfecare, $\theta^{-1}$
$\Gamma$ — viteza de modificare a temperaturii mediului, $T\theta^{-1}$
$\delta$ — coeficient Soret (de gradient termic), $T^{-1}$
$\varepsilon$ — înălțimea rugozității, L
$\varepsilon_D$ — difuzivitate turbulentă, $L^2\theta^{-1}$
$\zeta$ — tortuozitate
$\eta$ — coeficient de radiație (Stefan-Boltzmann), $MT^{-4}\theta^{-3}$
$\theta$ — timp, $\theta$
$\theta_r$ — timp de relaxare, $\theta$
$\lambda$ — drum liber mijlociu, L
$\mu$ — viscozitate dinamică, $ML^{-1}\theta^{-1}$
$\mu_p$ — coeficient de rigiditate, $ML^{-1}\theta^{-1}$
$\xi$ — permeabilitate, $L^2$
$\pi$ — 3, 141592654...
$\Pi$ — puterea agitatorului, $ML^2\theta^{-3}$
$\rho$ — densitate, $ML^{-3}$
$\sigma$ — tensiune superficială, $M\theta^{-2}$
$\sigma_e$ — conductivitate electrică, $Q^2\theta L^{-3}M^{-1}$
$\tau_w$ — efort de forfecare la perete, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$\tau_y$ — efort de curgere, $ML^{-1}\theta^{-2}$
$\omega$ — viteză unghiulară, $\theta^{-1}$

*Bibl.:* Catchpole, J. P. și Fulford, G., *Ind. Engng. Chem.* 58 (3), 1966, p. 46; Grassmann, P., *Physical Principles of Chemical Engineering*, Pergamon Press, Oxford, 1971; Bratu, Em. A., *Operații unitare în ingineria chimică*, vol. 1, Ed. Tehnică, București, 1984.

**CROCEO-SĂRURI**, combinații complexe ale cobaltului (III) de forma *trans*- $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$ cu structura:



Denumirea, dată de A. Werner, provine de la culoarea lor galbenă (izomerul *cis* poartă denumirea de flavo-sare, datorită culorii galben-cafenii). Denumirea de c.-s. (ca și denumirile de luteo-sare, purpureo-sare, prazeo-sare, violeo-sare, flavo-sare) se atribuie tuturor sărurilor care conțin cationul complex *trans*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$; astfel, funcție de natura anionului X, combinațiile respective se numesc: croceo-azotat, croceo-clorură etc. C.-s. se pot obține prin oxidarea unei soluții apoase de clorură de cobalt (II) în prezență de amoniac, clorură de amoniu și azotit de sodiu. Se mai pot obține și prin reacții de substituție:

$$[Co(NH_3)_5NO_2](NO_3)_2 + NaNO_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow trans\text{-}[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3 + NaNO_3 + NH_3$$

sau prin acțiunea azotitului de sodiu asupra *trans*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ (prazeo-clorură) în soluție de acid acetic. C.-s. și flavo-sărurile se numără printre primele combinații complexe izomeri geometrici. Înrudite cu c.-s., prin natura atomilor donori, sînt și combinațiile complexe de forma *trans*-$[Co\,en_2(NO_2)_2]X$ care aparțin așa-numitului croceo-tip de combinații complexe ale cobaltului (III).

**CROM**, Cr, element chimic, metal tranzițional din grupa VI *B*, *Z* 24, *A* 51,996, structura stratului electronic exterior $3d^54s^1$, stări de oxidare, II, III, IV, V și VI. Prima dată a fost obținut de Vauquelin (1797), prin reducerea acidului cromic cu cărbune. Acesta l-a denumit *chromium* de la grecescul *chroma* care înseamnă culoare. Ulterior, Becquerel (1843) îl obține pe cale electrolitică, iar Goldschmidt (1898), prin aluminotermie. În natură, c. se află răspîndit în proporție de $3 \cdot 10^{-2}\%$, de cîteva ori mai mult decît Cu, Ni, Co și Zn, însoțind adesea fierul în mineralele sale, sub forma a patru specii izotopice stabile: $^{50}Cr$ (4,31%), $^{52}Cr$(83,76%), $^{53}Cr$(9,55%) și $^{54}Cr$ (2,38%). Pe cale artificială s-au sintetizat trei radioizotopi: $^{49}Cr(t_{1/2}$, 42 min, $\beta^+, \gamma)$; $^{51}Cr(t_{1/2}$ 26,5 d, K, $\gamma$, $e^-)$ și $^{55}Cr(t_{1/2}$ 1,3 h). Singurul minereu important, care constituie materia primă unică pentru extracția c. este *cromita* $FeO \cdot Cr_2O_3 \sim Fe \cdot Cr_2O_4$ sau *spinelli cromiferi* (Mg, Fe) $(Cr, Al, Fe)_2O_4$ cu 15—65% $Cr_2O_3$. După destinație, minereurile de c. se împart în trei categorii: *minereu metalurgic*, utilizat la prepararea ferocromului, cu minim 48% $Cr_2O_3$, iar proporția Fe: Cr de minim 3 : 1; *minereu pentru cărămizi refractare* cu 33% $Cr_2O_3$, 30% $Al_2O_3$ și cît mai puțină silice (maxim 2% $SiO_2$); *minereu pentru industria chimică*, fin pulverizat și cu un conținut scăzut de silice. În țara noastră, zăcăminte de cromite cu 15—30% $Cr_2O_3$, se află în zona Orșovei. **C.** este larg răspîndit în țesuturile organismului uman, în concentrații extrem de mici și variabile, conținutul total, la adult, fiind de 6 mg. Carența c. este însoțită de dereglarea metabolismului glucozei, proteinelor și lipidelor. **C.** este concentrat în boabele de cereale (grîul conține 1,7 ppm c.); de asemenea, zahărul brut are un conținut ridicat de c. O sursă importantă de c. o constituie apa de băut.

*OBȚINEREA* **C.** *METALIC.* **C.** metalic se poate obține pe mai multe căi:

— Reducerea $Cr_2O_3$ cu Al, Si, Ca, $H_2$ la cald. Cea mai utilizată este reducerea aluminotermică:

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \rightarrow 2\,Cr + Al_2O_3;$$

$$\Delta H = -503{,}66\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Se realizează într-un creuzet de material refractar, în prezență de $CaF_2$ ca fondant. Reducerea silicotermică se efectuează în cuptor cu arc electric în prezență de $CaF_2$:

$$2\,Cr_2O_3 + 3\,Si + 3\,CaO \rightarrow 4\,Cr + 3\,CaSiO_3$$

— Reducerea $CrCl_3$ anhidru cu hidrogen, metale alcaline sau alcalino-pămîntoase, zinc sau aluminiu. De exemplu, prin reducerea cu calciu în prezență de $CaCl_2$ și $BaCl_2$ ca fondanți și în atmosferă de argon se obține c. maleabil:

$$2\,CrCl_3 + 3\,Ca \rightarrow 2\,Cr + 3\,Ca\,Cl_2$$

— Disocierea termică a iodurii de c. (II) după procedeul Van Arkel și De Boer, care duce la obținerea de bare sau fire de c.;

- Electroliza soluțiilor apoase de acid cromic în mediu de acid sulfuric sau a sulfatului de c. (III), în amestec cu sulfat de c. (II) și amoniu;
- Electroliza topiturilor formate din $CrF_3$ în amestec cu fluoruri alcaline, la 800...900°C, în atmosferă de azot sau argon, la o tensiune de 1 V.

*Ferocromul*, aliaj de fier și crom, se obține prin tratarea cromitelor cu cocs, în cuptoare electrice căptușite cu cărămizi bazice de magnezită. Se obține un aliaj cu 60—80% Cr, cca 5%C, restul fier. Afinarea se face tot în cuptor electric prin adăugare de oxid de c. curat, care reacționează cu carbonul:

$$2\ Cr_2O_3 + 6\ C \rightarrow 4\ Cr + 6\ CO$$

Prin convertizarea ferocromului se obțin oțeluri cu c.

*PROPRIETĂȚI FIZICE ȘI CHIMICE.* În stare compactă, c. metalic are o culoare alb-cenușie ca oțelul, existînd în două modificații cristaline: α-Cr, cubică centrată, stabilă și β-Cr, hexagonal-compactă, care, cu timpul, trece în forma α-Cr. Prin încălzirea amalgamului de c. peste 300°C se obține c. piroforic. Proprietățile mecanice depind în mare măsură de puritatea sa, în special de conținutul de carbon și hidrogen. Poate absorbi pînă la 250 vol. hidrogen, care își mărește mult duritatea și fragilitatea. **C.** chiar de înaltă puritate nu poate fi prelucrat sub presiune, ci numai forjat la cald, în atmosferă de gaz inert sau vid. **C.** laminat este casant la temperatura camerei, dar se deformează chiar la o încălzire relativ mică. Duritatea în stare recoaptă este 5 (scara Mohs), respectiv 150 $kg/mm^2$ (scara Brinell), *d* 7,1, p.t. 1 930°C, căldura latentă de topire 69,5 cal/g, p.f. 2 300°C, iar căldura de vaporizare 26 cal/g. Conductivitatea termică la 0°C este 0,07 cal/ /cm · s · °C, iar dilatarea termică $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ în intervalul de temperatură 20...100°C. Conductibilitatea electrică este 7,2 (Hg = 1), iar rezistivitatea $28{,}4 \cdot 10^{-6}\ \Omega \cdot cm$ la 20°C. **C.** este paramagnetic, susceptibilitatea magnetică $+3{,}7 \cdot 10^{-6}$, invariabilă într-un interval larg de temperatură (—259°C pînă la 1 000°C). În contact cu mercurul, c. formează amalgame de tip $CrHg_3$ și CrHg mai puțin stabil ca primul. Ambele se descompun sub 300°C, formînd c. piroforic. **C.** formează numeroase aliaje cu metalele tranziționale, inoxidabile și foarte dure, cum sînt: *ferocromul*, *inconelul* (80% Ni și 20% Cr), *hastelloy* (14% Cr, 17% Mo, 5% W, 5% Fe, 59% Ni) etc. (v. *Aliaje*). **C.** nu reacționează cu componenții aerului și cu apa în condiții obișnuite. Încălzit peste 1 800...2 000°C arde în atmosferă de oxigen, iar pulberea piroforică se aprinde în contact cu aerul, peste 300°C rezultînd $Cr_2O_3$. La temperaturi înalte, c. incandescent descompune vaporii de apă:

$$2\ Cr + 3\ H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_3 + 3\ H_2$$

La temperatura camerei, hidrogenul se dizolvă în c. electrolitic cca 250 volume hidrogen la 1 volum de c., această cantitate crescînd mult la temperaturi peste 800°C. Totodată se formează un compus interstițial, CrH, hexagonal. La temperaturi de 600...800°C, halogenii atacă c. diferențiat: pe cînd fluorul gazos îl transformă într-un amestec de $CrF_4$ și $CrF_5$, clorul și bromul îl transformă în $CrCl_3$, respectiv, $CrBr_3$, iar iodul numai în $CrI_2$. La cald, c. reacționează direct sau indirect cu sulful, seleniul, telurul, azotul, fosforul, arsenul, stibiul, carbonul, siliciul și borul. Astfel, prin acțiunea vaporilor de sulf asupra c. metalic la 700°C, se obține $Cr_2S_3$, cristale negre cu structură tip NiAs distorsionată, paramagnetic, semiconductor, care se descompune hidrolitic în $Cr_2O_3$. Pe alte căi s-au mai obținut $Cr_3S_4$, pulbere neagră-cenușie, paramagnetic, $CrS_{1,175}$ cu proprietăți antiferomagnetice (165 ...310 K), $Cr_5S_6$ cu proprietăți ferimagnetice (165 ... 310 K), precum și $Cr_7S_8$. Ultimele două au proprietăți de conductori metalici. Prin acțiunea vaporilor de seleniu asupra $Cr_2O_3$ incandescent, în atmosferă de azot, rezultă $Cr_2Se_3$ trigonală sau romboedrică. Se mai cunosc și alte seleniuri. Dintre ele, $Cr_2Se_3$ și $Cr_3Se_4$ au proprietăți de semiconductor, iar $Cr_7Se_8$ și CrSe de conductor metalic. Studiul sistemului Cr—Te a evidențiat existența mai multor telururi; CrTe cu structură hexagonală de tip NiAs și proprietăți feromagnetice $Cr_2Te_3$, $Cr_3Te_4$, $Cr_3Te_8$ cu proprietăți conductoare. În general, azotul este puțin solubil în c., pînă la 21% azot. La încălzirea c. în azot la 1 200°C rezultă CrN cu rețea tip NaCl, microcristale negre. La încălzirea fosforului cu c. la 1 000°C rezultă CrP, cu rețea de tip MnP. Se mai cunosc și alte fosfuri de c.: $Cr_3P$ și $CrP_2$. Prin sinterizarea unui amestec de c. și arsen se obține $Cr_2As$ dimorf: tetragonal sau hexagonal. Au mai fost preparate $Cr_3As_2$, $Cr_4As_3$ și CrAs. Toate prezintă interes din punct de vedere magnetic. $Cr_2As$ este antiferomagnetică ($\mu = 3{,}6$ MB), $Cr_3As_2$ feromagnetică ($\mu = 1{,}75$ MB), iar CrAs cristale ortorombice, antiferomagnetică. Din acțiunea siliciului asupra $Cr_2O_3$ se obțin siliciuri de tipul $Cr_3Si$, $Cr_5Si_3$, CrSi, $CrSi_2$, $Cr_2Si$, $Cr_3Si_2$, paste dure, greu fuzibile și anticorosive. Se remarcă $CrSi_2$ cu o stabilitate chimică excepțională și o rezistență la acizi și la oxidare chiar la temperaturi înalte. În cadrul sistemului Cr-C s-au pus în evidență următoarele carburi de c.: $Cr_3C_2$, $Cr_7C_3$ și $Cr_{23}C_6$. Cea mai importantă este $Cr_3C_2$ care se obține la încălzirea c. sau a $Cr_2O_3$ cu cărbune în cuptor electric și se prezintă sub formă de cristale ortorombice, cenușii, foarte dure, p.t. 1895°C, greu solubile în apă și acizi. Carburile de c. se caracterizează prin durități mari, temperaturi înalte de topire și paramagnetism. În oțeluri, ele există în stare pură sau sub formă de carburi ternare cu wolfram sau fier, conferindu-le durități mari și calități de oțeluri de tăiere rapidă. **C.** formează cu borul o suită de boruri: CrB, $Cr_4B$, $Cr_2B$, $CrB_2$, $Cr_5B_3$, $Cr_3B_4$ cu structură ortorombică, excepție făcînd $Cr_5B_3$ tetragonală. Ele se caracterizează prin durități mari aproape de a diamantului, sînt greu fuzibile ($CrB_2$ ~ p.t. 2 200°C; CrB ~ p.t. 2 760°C) și rezistente la agenți chimici. La temperaturi ridicate, reacționează cu sulful și cu hidrogenul sulfurat, formînd CrS, precum și cu hidroxizii, azotații și clorații alcalini în topituri. Față de reactivii chimici, c. se comportă diferit: fie ca metal activ, asemănător cu Fe, Zn etc. cu potențial normal — 0,74 V, fapt pentru care se dizolvă la temperatura obișnuită în acizi diluați, cum sînt: HF, HCl, HBr, $H_2SO_4$ etc. cu degajare de hidrogen și formare de săruri de c. (II) sau (III); fie ca un metal cu activitate chimică redusă (c. pasiv), similar cu Au, Pt, Pd etc. cu potențial + 1,19 V, cînd nu este atacat de acizii diluați nici chiar la temperaturi înalte. Pasivitatea se datorește formării unei pelicule subțiri de $Cr_2O_3$, incoloră, aderentă, protectoare și continue. Spre deosebire de c. metalic care nu este toxic, sărurile sale în stare de oxidare (III) și (VI) sînt toxice pentru om și, în general, pentru toate viețuitoarele. În particular, acidul cromic are toxicitate superioară provocînd la oameni și animale afecțiuni alergice ale pielii (eczeme, efecte caustice și iritative, dermatoze, ulceroze), laringite, faringite, bronșite cronice, tuberculoză pulmonară, tulburări gastrice, enterite, leziuni hepatice, tulburări respiratorii, perforarea septului nazal etc. Doza mortală pentru om este de 0,25—0,30 g $K_2Cr_2O_7$. În cantități mici, cromații și bicromații sînt excelenți activatori pentru creșterea plantelor. Cel mai indicat antidot pentru combaterea intoxicațiilor produse de sărurile de c. este B.A.L. (dimercapto-2,3-propanol). Tratarea dermatozelor și a leziunilor oculare se face cu tiosulfat de sodiu, sulfatiazol, sulfanilamidă sau acetat de cortizon.

*ÎNTREBUINȚĂRI.* **C.** metalic se utilizează, pe scară largă, la cromarea pieselor de fier sau oțel spre a le proteja contra coroziunii. Totodată, c. este o componentă importantă a aliajelor de fier utilizate la fabricarea oțelurilor cu rezistență înaltă, antiacide, inoxidabile, termostabile și refractare. Aliajele c.-nichel (*nicrom*) se utilizează la fabricarea sîrmelor de rezistență pentru dispozitive de încălzire și a termoelementelor. Aliajele c.-nichel-fier și c.-fier-aluminiu se folosesc la fabricarea elementelor de încălzire a cuptoarelor electrice și a aparatelor de uz industrial și casnic. Aliajele platină-c. (3%), precum și pulberea fină de c. se folosesc drept catalizatori în unele reacții chimice. Acoperirile cu **c.** se utilizează la fabricarea oglinzilor folosite la reflectoare. O largă utilizare au și sărurile de **c.** Unele dintre ele sînt valoroși pigmenți minerali stabili și cu putere mare de colorare, cum sînt: $PbCrO_4$ *galbenul de* **c.**, $Cr_2O_3$ *verdele de* **c.**, $PbCrO_4 \cdot PbO$ *portocaliul de* **c.**, $ZnCrO_4$ cu $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ *verdele de zinc*, $3ZnCrO_4 \cdot K_2Cr_2O_7$ *galbenul de zinc și* **c.** etc. Sulfatul bazic de **c.** (III) se utilizează la tăbăcirea pieilor. Numeroase săruri de **c.** se folosesc ca mordanți la vopsirea lînii. Dintre aceștia se menționează cromații și bicromații metalelor alcaline sau de amoniu, acetatul bazic, fluorura sau clorura, azotatul, formiatul, lactatul, tartratul, sulfoacetații, nitroacetații de **c.** (III) și oxalatul de **c.** (III) și potasiu. Cromații și dicromații alcalini în amestec cu clorură de zinc, sulfat de cupru, arseniat sau fluorură de sodiu au acțiune fungicidă. Cromații, acidul cromic, oxidul de **c.** (III) sînt buni catalizatori într-o serie de reacții organice. Cromitele în amestec cu magnezită, caolin sau oxid de magneziu se utilizează ca materiale refractare. **C.** formează combinații în toate stările de oxidare de la (0) pînă la (VI). În starea de oxidare (0) se cunoaște hexacarbonilul de **c.** și derivații săi, iar în starea de oxidare (I) a fost preparată o singură combinație, percloratul de **c.** (I)tri-α-α′-dipiridil $[Cr(C_5H_4N-C_5H_4N)_3]ClO_4$, albastru, instabil, solubil în apă, alcool etc. Cele mai stabile combinații corespund Cr(III) și Cr(VI). Compușii în celelalte stări de oxidare au stabilitatea redusă. Cu excepția unor săruri anhidre, compușii de **c.** au o varietate mare de culori: galben, portocaliu, roșu, brun, negru, verde, albastru, violet etc. Compușii de **c.** în stările de oxidare inferioare au caracter bazic și sînt reducători energici, iar cei în stări de oxidare superioare prezintă caracter acid și sînt oxidanți energici. Compușii de Cr(II) se asemănă cu cei de Fe(II) iar comupușii de Cr (III) reamintesc pe cei de Fe (III) și Al (III). **C.** are o capacitate foarte mare de a forma combinații complexe. Pentru separarea și extracția **c.** se folosesc metode de extracție și schimb ionic. Dintre acestea se menționează extracția în $CHCl_3$ a chelatului de Cr(III) cu dietilditiocarbamat la $pH \sim 3$, separarea Cr(III) de fier—vanadiu prin complexarea primului cu cupferonă și a celui din urmă cu oxină și extracția chelaților formați în cloroform. Separarea Cr(III) de elementele mono- și divalente se realizează prin extracție cu acid perfluorobutiric în eter etilic la $pH \sim 4$. Din soluții de HCl, Cr (VI) se extrage cu 4-metil-2-pentanonă. Metodele de schimb ionic precipită oxinații metalici pe care, după uscare și dizolvare în cloroform, îi fixează pe o coloană activă de alumină. Folosind ca eluent un amestec de cloroform și benzen, se trece în efluent numai **c.** Pentru separarea Cr(III) de Ni, Fe, Mn, se fixează pe schimbător KU 2 (forma H), apoi se eluează cu o soluție de $NH_4SCN$. Separarea Cr(III) de fier se realizează și pe Amberlit-IRA 410 (forma Cl) și eluarea **c.** cu $NH_4SCN$ 0,3 n în acid clorhidric. Dintre metodele gravimetrice de dozare a **c.** se folosesc cele de precipitare sub formă de $Cr(OH)_3$ sau oxinat $Cr(C_9H_6ON)_3$, urmate de calcinare la $Cr_2O_3$ și cîntărire. Precipitarea hidroxidului se poate realiza cu $NH_4OH$, KCNO (metoda Ripan), uree, anilină, tiosemicarbazidă, la $pH \sim 5,5$, spălare cu $NH_4NO_3$ 1% și calcinare la 1 000...1 100°C. Precipitarea cu oxinat de **c.** se face cu o soluție de oxină 2% în mediu de NaOH. Se poate doza fie ca oxinat, după filtrare pe creuzet de sticlă-G4 și uscare la 105...110°C, fie ca oxid, după filtrare pe hîrtie de filtru și calcinare la 500...600°C. Volumetric, **c.** se determină pe bază de reacții redox, mai ales prin reducerea Cr(VI) la Cr (III) și titrare cu $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ sau prin metode complexonometrice, cu EDTA în cazul Cr(III). Numeroase metode moderne permit determinarea **c.** pe cale spectrofotometrică, cu ajutorul unor reactivi organici capabili să formeze chelați colorați. Pentru determinarea Cr(III) se folosesc triazinstilbexonii care permit determinarea fluorimetrică a $4 \cdot 10^{-8}$ Cr/cm$^3$ soluție, roșul de alizarină S, TTA prin extracția cu benzen, 8-aminochinolină la $pH \sim 2,4-2,8$ și extracție cu alcool benzilic în amestec cu cloroform. Cr(VI) se determină cu numeroși reactivi cum sînt: difenilcarbazida, acidul cromotropic, acid aminofenilditiocarbamic, carmoazină, o-dianisidină și 2,2-bipiridină care dă un complex cu acizi peroxicromici.

### *COMBINAȚIILE C.*

**Combinațiile c. (II).** Se obțin prin dizolvarea **c.** metalic în acizi diluați, în absența aerului și în prezența hidrogenului sau prin reducerea soluțiilor apoase de Cr(III) cu zinc în mediu acid, ori pe cale electrolitică. Sînt extrem de nestabile, reducătoare, cu potențial redox $Cr^{2+}/Cr^{3+} = -0,41V$, se oxidează foarte ușor în aer la compuși ai Cr (III). Cationul de $Cr^{2+}$ este incolor, sărurile sale anhidre sînt albe, iar soluțiile apoase, albastre. Compușii de Cr(II) sînt paramagnetici, descompun apa cu degajare de hidrogen, reduc sărurile de staniu, aur, platină la metal. După unele comportări se aseamănă, cu cele de Fe(II), însă au caracter reducător mai pronunțat;

*Monoxidul de* **c.**, CrO, masa mol. 68,01, pulbere piroforică, neagră, în aer, peste 100°C, trece în $Cr_2O_3$ cu incandescență. Are caracter bazic, se dizolvă în HCl diluat, greu solubil în $H_2SO_4$ sau $HNO_3$ diluați, la 1 000°C se reduce la **c.** metalic cu hidrogen. Se obține prin oxidarea amalgamului de **c.** cu aer sau acid azotic;

*Hidroxidul de* **c.** (II), $Cr(OH)_2$, masa mol. 86,03, precipitat galben, prin uscare devine pulbere brună, caracter bazic, greu solubil în apă, sau acizi diluați, solubil în acizi concentrați, are caracter reducător, prin calcinare trece în $Cr_2O_3$. Precipită prin tratarea soluțiilor sărurilor de Cr(II) cu hidroxizii alcalini;

*Difluorura de* **c.**, $CrF_2$, masa mol. 86,03, cristale verzi, *d* 4,11, p.t. 1 102°C, p. f. 2 127°C, greu solubilă în apă sau alcool, se dizolvă în HCl fierbinte. Este produsul reacției dintre **c.** metalic și acidul fluorhidric la roșu;

*Diclorura de* **c.**, $CrCl_2$, masa mol. 122,92, cristale albe, strălucitoare, foarte higroscopice, *d* 2,75, p.t. 815°C, p.f. 1 302°C, solubile în apă, cu culoare albastră la rece și verde la cald. absoarbe amoniacul formînd ammine complexe: $[Cr(NH_3)_6]Cl_2$ albastră-închis, $[CrCl(NH_3)_5]Cl$ violetă etc., are caracter reducător. Se utilizează în analiza de gaze, deoarece absoarbe cantitativ oxigenul. Rezultă prin acțiunea acidului clorhidric gazos asupra **c.** metalic la roșu;

*Dibromură de* **c.**, $CrBr_2$, masa mol. 209,84, cristale hexagonale, albe-gălbui, *d* 4,35, p. t. 842°C, p.f. 1 127°C, solubile în apă, alcool, stabile în aer uscat, se oxidează în aer umed trecînd în bromură bazică verde de Cr(III). Soluția este de culoare albastră. Cu amoniacul formează ammina $[Cr(NH_3)_6]Br_2$ verde. Se obține din **c.** metalic și acid bromhidric la roșu;

*Diiodura de* **c.**, $CrI_2$, masa mol. 305,85, cristale aciculare, roșii-brune foarte higroscopice, *d* 5,02, p. t. 793°C, p. f. 827°C, ușor solubile în apă. Cu amoniacul formează ammina $[Cr(NH_3)_6]I_2$ verde. Rezultă prin acțiunea vaporilor de iod asupra pulberii de **c.** metalic la 700...800°C;

*Monosulfura de* **c.**, CrS, masa mol. 84,07, prisme negre, paramagnetice, *d* 4,85, p.t. 1 550°C, se descompun înainte de topire la 1 350°C, se oxidează ușor în aer cald. Sinteza se face direct din elemente la 700°C;

*Sulfatul de* **c.** (II), $CrSO_4 \cdot 7H_2O$, masa mol. 274,18, cristale albastre izomorfe cu $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ solubil în apă, se oxidează ușor în aer. Se cunosc penta- și monohidratul, $CrSO_4 \cdot 5H_2O$, albastru cu structură analoagă cu a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și $CrSO_4 \cdot H_2O$ pulbere albă. Sulfatul de **c.** formează cu sulfații metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase *sulfați dubli* de forma $M^I_2Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $M^I = K, Rb, Cs, NH_4$, respectiv $M^{II}Cr(SO_4)_2 \cdot nH_2O$; $M^{II} = Mg, Zn, Mn, Fe$;

**Combinații complexe ale c. (II)**, reduse ca număr, sînt mai stabile decît cele care conțin cationul de $Cr^{2+}$. Printre ele se află: amminele $[Cr(NH_3)_6]X_2$; X = Cl, Br, I colorate în albastru (Cl) sau verde (Br, I); cromocianura de potasiu $K_4[Cr(CN)_6] \cdot 3H_2O$ albastră, acquasăruri, carbonați și oxalați.

**Combinațiile c. (III).** **C.** formează numeroase combinații simple și complexe în starea de oxidare (III), foarte variat colorate de la galben, portocaliu, roșu, brun, verde, albastru, violet pînă la negru, paramagnetice, foarte stabile în aer uscat, cu pronunțată tendință de hidroliză. În soluții apoase se întîlnește cationul complex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ de culoare violet sau verde. Multe din combinațiile sale se aseamănă cu cele de Fe(III) sau Al(III):

*Trioxidul de dicrom*, $Cr_2O_3$, masa mol. 152,02, microcristale verzi, *d* 5,21, greu fuzibile, p.t. 2 437°C, p. f. 3 027°C, duritate comparabilă corindonului, caracter amfoter, antiferomagnetic sub 33°C și paramagnetic peste 55°C, insolubil în apă, alcooli, acizi, baze. Se dizolvă în topituri de hidroxizi, peroxizi, hidrogenosulfați, pirosulfați alcalini. Prin topirea cu oxizi ai metalelor divalente se formează spineli, $M^{II}Cr_2O_4$, denumiți cromiți. Se poate obține direct din elemente la temperatură ridicată, prin calcinarea hidroxidului sau azotatului de Cr(III), dar mai ales prin reducerea dicromatului de sodiu cu sulf sau cărbune în cuptoare de calcinare la 800...900°C:

$$Na_2Cr_2O_7 + S \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2SO_4$$

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,C \rightarrow Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

Pe această cale se obține oxidul verde de c., $Cr_2O_3$, pigment format din cristale dure, cu rezistență mare la lumină, intemperii, chimicale și încălzire. Datorită acestor proprietăți se utilizează la acoperiri rezistente la temperaturi, pentru cuptoare, locomotive, reactoare, în materiale plastice, în tipografie, la acoperiri exterioare, în mozaicuri, cimenturi colorate, tencuieli și zugrăveli cu var, paste abrazive și la fabricarea sticlei verzi. Se cunosc oxihidrați de c. $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$; $n = 3,2,1$. Dihidratul $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$, denumit și *verdele lui Guignet*, de asemenea un pigment verde de c. se obține prin topirea unui amestec de bicromat de potasiu cu acid boric, calcinare la 580...620°C și hidroliză cu apă. Calcinînd un amestec de hidroxid de titan cu bicromat de sodiu, se obțin pigmenți verzi de Ti—Cr cu compoziție $Cr_2O_3 \cdot mTiO_2$ și $Cr_2O_3 \cdot mTiO_2 \cdot nH_2O$, cu putere mare de acoperire, rezistență față de acizi și baze, rezistență extrem de mare la lumină și intemperii, precum și la temperaturi pînă la 300°C;

*Hidroxidul de* c. (III), $Cr(OH)_3$, masa mol. 103,03, precipitat verde-gelatinos, amfoter, greu solubil în apă, solubil în acizi sau hidroxizi alcalini cu formare de *hidroxocromiți*: $M^I[Cr(OH)_4]$, $M_3^I[Cr(OH)_6]$. Se dizolvă în amoniac cu formare de $[Cr(NH_3)_6](OH)_3$. Se obține prin precipitarea ionului de $Cr^{3+}$ cu hidroxizi alcalini, sulfură de amoniu etc.;

*Cromiții v. Cromiți.*

*Trifluorura de* c., $CrF_3$, masa mol. 109,01, cristale rombice, verzi, paramagnetice, *d* 3,8, p.t. > 1 000°C, p. f. 1 427°C, sublimează, greu solubile în apă, solubile în HF, reacționează cu vaporii de apă la 400...600°C cu formare de $Cr_2O_3$. Se utilizează în industria mătăsii, lînei și la fluorurări în chimia organică. Se obțin prin reducerea acidului cromic în soluție apoasă de HF, cu glucoză, staniu metalic etc.;

*Triclorura de* c., $CrCl_3$, masa mol. 158,38, cristale hexagonale paramagnetice, delicvescente, de culoarea florilor de piersic, *d* 2,76, sublimează la 1 300°C, greu solubile în acizi, alcool, eter, se reduce la cald cu Zn, Ca, Mg, la c. metalic. Are solubilitate redusă în apă, dar se dizolvă foarte repede în prezența urmelor de $CrCl_2$. Hidratul său se cunoaște sub forma a trei izomeri de hidratare, între care în soluție apoasă se stabilește un echilibru în funcție de concentrație și temperatură:

$$\underset{\textit{Violet}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3} \rightleftharpoons \underset{\textit{Verde-deschis}}{[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons \underset{\textit{Verde-închis}}{[CrCl_2(H_2O)_4]\,Cl \cdot 2H_2O}$$

*Clorura hexaaquacromică*, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, clorura violetă a lui Recoura, se prezintă sub formă de cristale monoclinice sau romboedrice, albastre-cenușii, *d* 2,76, p.t. 95°C, se dizolvă în apă formînd o soluție violetă. Este greu solubilă în alcool, eter, acetonă etc. Se obțin direct din elemente sau prin tratarea $Cr_2O_3$ cu clor în prezență de carbon, la cald;

*Tribromura de* c., $CrBr_3$, masa mol. 291,76, cristale, hexagonale, verzi, *d* 4,25, sublimează la 927°C, solubile în apă în prezența sărurilor de Cr(II). Se cunosc izomerii $[Cr(H_2O)_6]Br_3$ violet și $[CrBr_2(H_2O)_4]Br \cdot 2H_2O$ verde. Se obține prin acțiunea vaporilor de brom asupra c. metalic în prezența azotului;

*Triiodura de* c., $CrI_3$, masa mol. 432,77, cristale negre-violete, stabile în aer la temperatura obișnuită, solubile în apă în prezența sărurilor de c. (II). Se obține din elemente la 500°C;

*Trisulfura de dicrom*, $Cr_2S_3$, masa mol. 200,20, cristale negre, sau pulbere brună-neagră, paramagnetică, *d* 3,77, se descompune hidrolitic cu apa. Se obține din elemente sau prin acțiunea sulfului sau hidrogenului sulfurat asupra $Cr_2O_3$ sau $CrCl_3$;

*Sulfatul de* c. *(III)*, $Cr_2(SO_4)_3$, masa mol. 392,20, cristale roșii-violete, paramagnetice, *d* 3,01, solubile în apă sau acizi. Se obține prin tratarea $Cr_2O_3$ cu $H_2SO_4$ diluat. Formează hidrați $Cr_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$; $n = 18, 17, 15, 14, 12, 9, 6, 3$, care se întrebuințează la tăbăcirea pieilor, ca mordanți în vopsitorie, sau la imprimarea pe pînzeturi. Formează alauni de tipul: $M^ICr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $M^I = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ etc., octaedri violeți, utilizați în tăbăcărie sau mordanți în vopsitorie (industria textilă);

**Complecși ai c.(III).** Ionul de $Cr^{3+}$ cu o configurație electronică $3d^3$ formează o gamă mai mare de complecși decît alte metale cu o varietate foarte mare de liganzi organici sau anorganici. Acești complecși sînt octaedrici și în starea fundamentală, electronii ocupă orbitalii $t_{2g}$, fapt confirmat de stabilitatea lor. Ei pot fi neutri, anionici, cationici, omogeni sau micști, mononucleari sau polinucleari. Complecșii micști cu mai multe specii de liganzi fixați la același atom de c. prezintă fenomene de izomerie. În particular, complecși, ca, de exemplu, $[CrCl_2(NH_3)_4]Cl$ prezintă izomerie geometrică *cis-trans*. Dintre clasele de complecși de tip Werner-Miolati, se menționează;

*Hexaamminele*, $[Cr(NH_3)_6]X_3$, $X = Cl, I, NO_3$ etc., cristale galbene sau portocalii (denumite și luteosăruri);

*Hexaaquasărurile*, $[Cr(H_2O)_6]X_3$, $X = F, Cl, Br, I, NO_3, CH_3COO$, de culoare violetă, care prezintă izomerii de hidratare și de la care derivă aquapentaamminele, $[Cr(H_2O)(NH_3)_5]X_3$, de culoare portocalie, diaquatetraamminele, $[Cr(H_2O)_2(NH_3)_4]X_3$, de culoare roșie, triaquatriamminele, $[Cr(H_2O)_3(NH_3)_3]X_3$, roșii-brune și tetraaquadiamminele, $[Cr(H_2O)_4(NH_3)_2]X_3$, violet-roșii;

*Trietilendiaminele*, $[Cr(en)_3]X_3$, galbene și derivații lor diaquadietilendiaminele, $[Cr(H_2O)_2(en)_2]X_3$, galbene-portocalii, prezintă izomerie optică etc.;

*Acidopentaamminele* $[CrY(NH_3)_5]X_2$, $Y = F, Cl, Br, I, NO_2, NO_3, OH, NCS$ etc. dintre care se menționează: hidroxopentaamminele, $[Cr(OH)(NH_3)_5]X_2$, roz, fluoropentaammina, $[CrF(NH_3)_5]F_2$, roșie, cloropentaammina, $[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$, purpurie, bromopentaammina, $[CrBr(NH_3)_5]Br_2$, violetă, iodopentaammina, $[CrI(NH_3)_5]I_2$, albastră-violetă, nitropentaamminele, $[Cr(NO_2)(NH_3)_5]X_2$, galbene, tiocianatopentaamminele, $[Cr(NCS)(NH_3)_5]X_2$ etc.;

*Diacidotetraamminele*, $[CrY_2(NH_3)_4]X$, $Y = Cl, Br, NCS, OH$ etc., iar $X = Cl, Br, I, NCS, NO_3$ etc., cum sînt: $[CrCl_2(NH_3)_4]Br$, $[CrBr_2(NH_3)_4]Br$, $[Cr(NCS)_2(NH_3)_4]Cl$ etc., care prezintă izomerie geometrică;

*Triacidotriamminele*, $[CrX_3(NH_3)_3]$, $X = F, Cl, Br, NCS, OH$ etc. de exemplu: $[CrCl_3(NH_3)_3]$ verde, $[CrBr_3(NH_3)_3]$ verde, $[Cr(NCS)_3(NH_3)_3]$ roz etc.;

*Tetraacidodiamminocromiții*, $M^I[CrX_4(NH_3)_2]$, $X = F, Cl, CN, NCS, OH$ etc., $M^I = Na, K, Cs, NH_4$ etc., care prezintă izomerie optică. De exemplu: $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \cdot H_2O$ *sarea lui Reinecke*, $Na[Cr(CN)_4(NH_3)_2]$, $M^I[Cr(NCS)_4(en)]$ etc.;

*Pentaacidomonoamminocromiții*, $M_2^I[CrX_5(NH_3)]$, $X = F, Cl, Br, CN, NCS, OH$ etc.; $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4$ etc.;

*Hexaacidosărurile*, $M_3^I[CrX_6]$, $X = F, Cl, CN, NCS$ etc.; $M^I = Li, Na, K, NH_4, Ag$ etc. De exemplu: $K_3[CrF_6]$, verde, $K_3[CrCl_6]$ violetă, $K_3[Cr(CN)_6]$ galbenă, $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ roșie, $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ verde etc.;

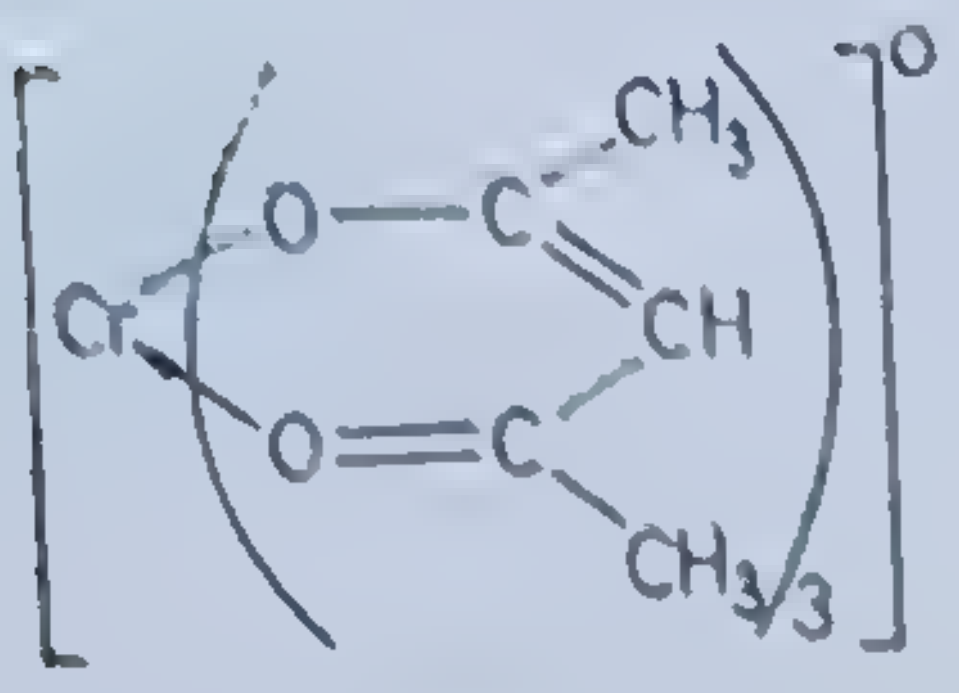


Fig. 1.

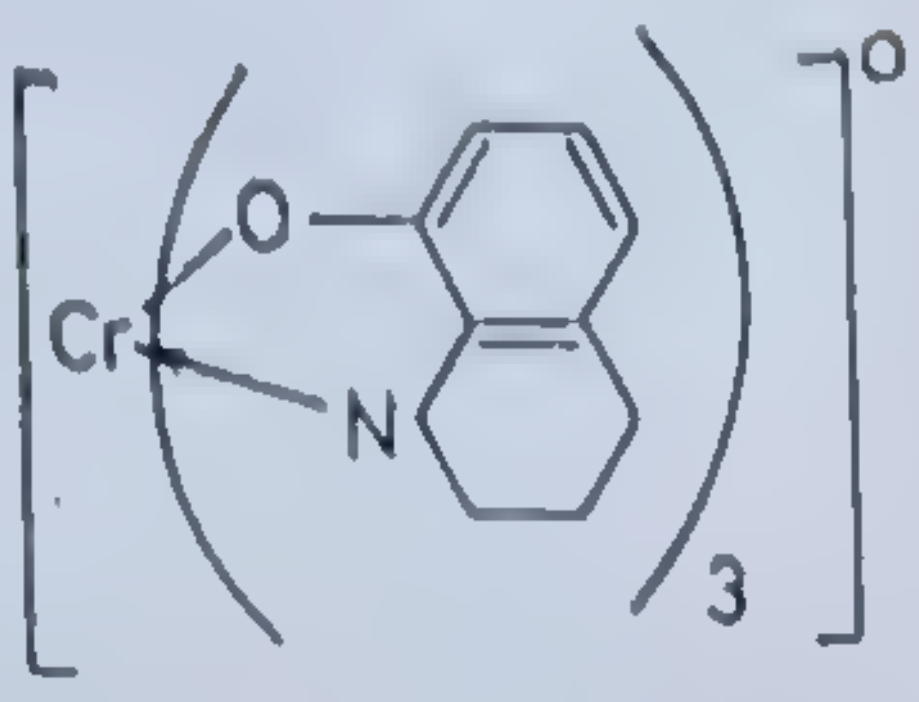


Fig. 2.

*Complecși ai* **c.** (*III*) *polinucleari*, cum sînt sărurile ; deca-ammin-µ-ol-dicromat (III) $[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_5]X_5$ ; tetraetilen-diamină-µ-diol-dicromat :

$$(III)[(en)_2Cr-(OH)_2-Cr(en)_2]X_4\ ;$$

$$H_4[Cr_2(SO_4)_5]\ ;\quad H_6[Cr_2(SO_4)_6]\ ;$$

$$[Cr_3(CH_3COO)_6(OH)_2]\ (CH_3COO)\ ;$$

$$[Cr_4(OH)_6(en)_6]X_6\ \text{etc.}$$

*Chelați ai* **c.** (*III*) se formează cu următorii reactivi organici : acetilacetona (fig. 1), oxina (fig. 2), dietilditiocarbamatul, extractabili în $CHCl_3$, cu acidul perfluorobutiric, care se extrage în eter etilic, cu acidul etilendiaminotetraacetic (utilizat la dozarea volumetrică a c.), sau cu triazinstilbexonii, roșu de alizarină S, cromazurol, TTA, 8-aminochinolină, utilizați în determinarea spectrofotometrică a **c.**

**Combinațiile c. (IV)** sînt puțin numeroase, au stabilitate scăzută și caracter oxidant :

*Dioxidul de* **c.**, $CrO_2$, masa mol. 83,97, microcristale negre cu structură de tip rutil, feromagnetice, se descompun la 427°C în $Cr_2O_3$ și oxigen, iar sub acțiunea apei la 100°C se disproporționează în $Cr_2O_3$ și $CrO_3$. Se dizolvă în HCl cu degajare de clor. Se obține prin încălzirea $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$ în oxigen la 350...400°C ;

*Tetrafluorura de* **c.**, $CrF_4$, masa mol. 127,98, solidă, amorfă, brună, *d* 2,9, sublimează la 200°C, p.t. 277°C, p.f. 295°C, delicvescentă, hidrolizează în apă disproporționîndu-se în compuși de Cr(III) și Cr(VI). Se obține trecînd un curent de fluor peste **c.** metalic sau $CrF_3$ la 350...500°C ;

*Tetraclorura de* **c.**, $CrCl_4$, masa mol. 193,80, gaz galben, se solidifică prin răcire în $CO_2$ solid. La —80°C începe să se disocieze în $CrCl_2$ și $Cl_2$, iar cu apă se hidrolizează. Se obține prin acțiunea clorului asupra $CrCl_3$ la 700°C în tub de cuarț ;

*Pseudocromații*, de tip $M_4^ICrO_4$ și $M_2^{II}CrO_4$ de culoare verde, sub acțiunea apei acidulate se disproporționează în compuși de Cr(III) și Cr(VI). Derivatul de bariu se obține prin încălzirea unui amestec format din $BaCrO_4$, $Cr_2O_3$ și $Ba(OH)_2$ în atmosferă de hidrogen.

**Combinațiile c. (V)**, puțin numeroase, au stabilitate scăzută și caracter oxidant :

*Pentafluorura de* **c.**, $CrF_5$, masa mol. 146,97, solidă, roșie, sublimează la 100°C, se descompune hidrolitic cu apa în $CrF_3$ și $CrF_4$. Se obține ca produs secundar la prepararea tetrafluorurii de c.

*Oxitetrafluorocromații*, $M^I[CrOF_4]$, $M^I = K, Ag$, pulberi de culoare purpurie, se oxidează în aer umed. Se obține prin acțiunea $BrF_3$ asupra $K_2Cr_2O_7$, respectiv $Ag_2Cr_2O_7$ ;

*Oxipentaclorocromații*, $M_2^I[CrOCl_5]$, $M^I = K, Rb, Cs$, substanțe solide de culoare roșie, analogi cu cei de Mo, V, Nb și Ta. Se obțin prin tratarea clorurii de metal alcalin cu o soluție concentrată de $CrO_3$, saturată cu HCl gazos ;

*Peroxocromații*, $M_3^I[CrO_8] \sim M_3^I[Cr(O_2)_4]$, unde M = Li, Na, K, $NH_4$ de culoare roșie, brună sau galbenă, paramagnetici, cu coordinare dodecaedrică, în care inele chelatice triatomice închid ionul peroxidic cu generatorul de complex (fig. 3). Se obțin prin acțiunea perhidrolului ($H_2O_2$ 30 %) asupra unui amestec de hidroxid alcalin și $CrO_3$ sau cromat. Derivatul de amoniu (cristale birefringente), se descompune cu explozie la 50°C.

**Combinațiile c. (VI)** sînt colorate în galben, portocaliu, roșu sau brun, au caracter oxidant accentuat și se obțin prin oxidarea **c.** metalic sau a compușilor de Cr(II) sau Cr(III). Cei mai stabili sînt cromații și dicromații, iar cei mai instabilii peroxocromații și halogenurile de cromil.

*Trioxidul de* **c.**, $CrO_3$, anhidridă cromică, masa mol. 100,01, prisme ortorombice, bipiramidale, roșii, cu reflexe violacee slab paramagnetice, delicvescente, *d* 2,80, p.t. 196°C, la 550°C se descompun în $Cr_2O_3$ și oxigen, foarte solubile în apă cu formare de acid cromic. Soluțiile sale de culoare galbenă, portocalie sau roșie, după gradul de condensare, sînt toxice și au caracter oxidant. De la trioxidul de **c.** prin tratarea cu baze, se obțin cromați, $M_2^ICrO_4$ (v. *Cromați*) și dicromați $M_2^ICr_2O_7$ (v. *Dicromați*) ;

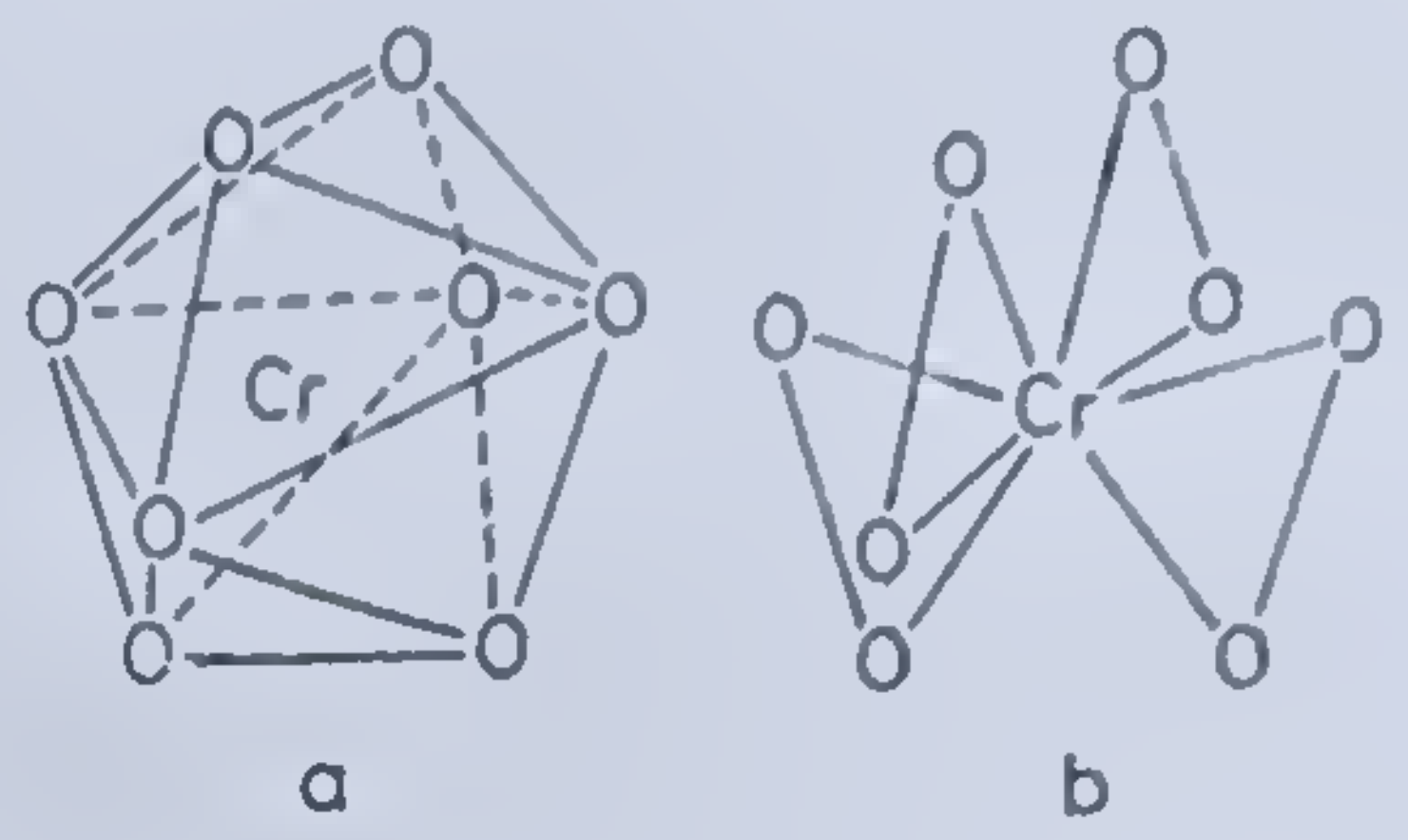


Fig. 3.

*Halogenurile de cromil*, $CrO_2X_2$, unde X = F, Cl, Br, se obțin prin tratarea dicromatului de potasiu cu acid sulfuric la cald, în prezență de $CaF_2$ sau NaCl :

$$K_2Cr_2O_7 + 2\ CaF_2 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\ CrO_2F_2 + 2\ CaSO_4 + K_2SO_4 + 3\ H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ NaCl + 3\ H_2SO_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\ CrO_2Cl_2 + K_2SO_4 + 2\ Na_2SO_4 + 3\ H_2O$$

De asemenea, se mai obțin prin reacția hidracizilor cu anhidrida cromică :

$$CrO_3 + 2\ HX \rightarrow CrO_2X_2 + H_2O\ ;\ X = F, Cl, Br$$

Fluorura de cromil, gaz brun-roșietic, prin răcire depune cristale romboedrice, roșii-violete, *d* 4,2, ușor volatile, care sublimează la 29,6°C. Clorura de cromil, lichid roșu-singe, *d* 1,91 se solidifică la —96,5°C în ace roșii, p.f. 116,75°C, instabilă la căldură și lumină, fumegă în aer umed. Bromura de cromil, cristale aciculare, brune, roșii, foarte higroscopice, se descompune la temperatura obișnuită. Toate halogenurile de cromil în contact cu apa se hidrolizează :

$$CrO_2X_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons H_2CrO_4 + 2\ HX\ ;\ X = F, Cl, Br$$

*Halogenocromații*, $M^I[CrO_3X]$, X = F, Cl, B ; $M^I = K, NH_4$, cristale roșii-rubinii, se obțin prin acțiunea hidracizilor corespunzători asupra dicromaților de potasiu sau amoniu la cald ;

*Acidul diperoxocromic*, $H_2CrO_6 \sim H_2[CrO_2(O_2)_2]$, soluție de culoare albastru-închis, ce conține peroxid de c., $CrO_5$, se obține prin tratarea cromaților alcalini în mediu de $H_2SO_4$ cu $H_2O_2$ 30 % și extracție cu eter ;

*Pentaperoxodicromații* de tipul $M_2^I[Cr_2O_2(O_2)_5] \cdot 2H_2O$, unde M = K, $NH_4$, Tl, sînt soluții violete ce depun cristale solubile în apă și pot exploda ușor la șocuri. Structura lor probabilă este dată în figura 4. Sinteza se face prin tratarea dicromaților alcalini cu perhidrol și extracție cu eter. Se descompun sub acțiunea apei, acizilor sau hidroxizilor alcalini.

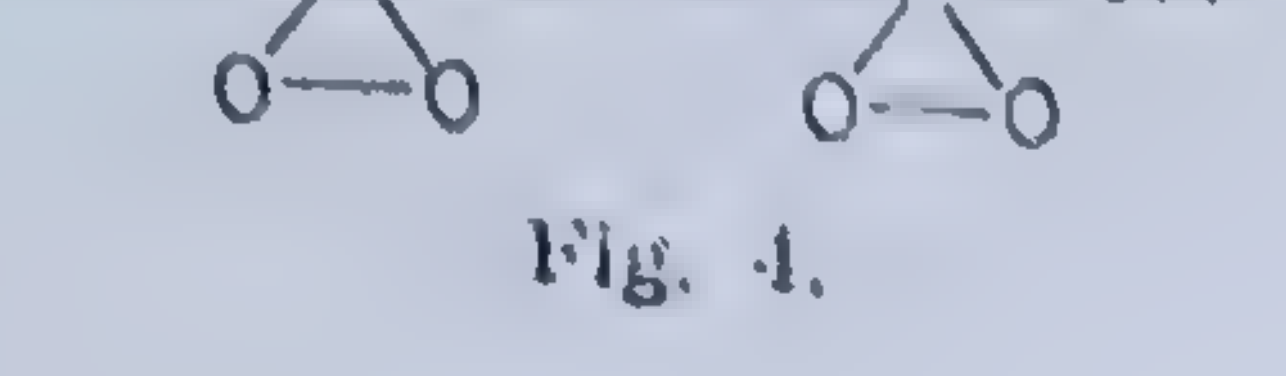


Fig. 4.

*Chelaţi ai* c. *(VI)*. Compusul cu 4-metil-2-pentanonă se utilizează la extracţia Cr(VI) în mediu HCl, iar cei cu difenilcarbazidă, acid cromotropic, acid aminofenilditiocarbamic, carmoazină, *o*-dianisidină, 2,2',-bipiridină, în cadrul unor metode de determinare a c. pe cale spectrofotometrică.

**Complecşi cromorganici**

*Hexacarbonilul de* c., $Cr(CO)_6$, masa mol. 771,00, compus hexacoordinat, hibridizare $d^2sp^3$ (fig. 5), diamagnetic, prisme rombice, incolore, *d* 1,77. Se dizolvă în benzen, cloroform, tetraclorură de carbon, insolubil în alcool şi se descompune lent sub acţiunea luminii, repede la cald (130...150°C), iar la 210°C cu explozie, în c. metalic şi oxid de carbon, p.t. 149°C în tub închis. Sinteza se bazează pe reacţia dintre c. metalic şi monoxid de carbon la o presiune de 50 atm. Formează anioni metalcarbonilici de tipul $[Cr(CO)_5]^{2-}$ şi $[Cr_3(CO)_{14}]^{2-}$ şi halogenuri metalcarbonilice $Cr(CO)_5I$, $Cr_2(CO)_{10}X$;

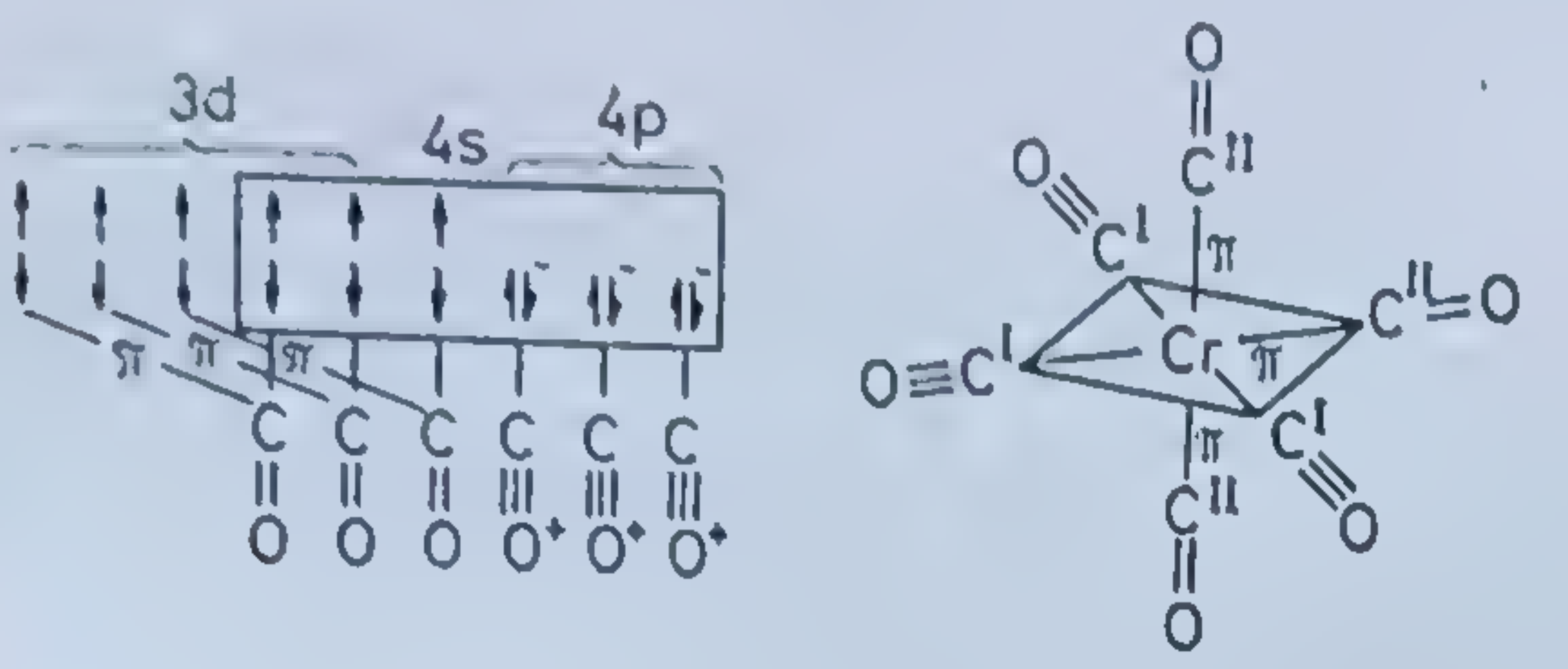


Fig. 5.

*Hidrurile cromcarbonilice*, de tipul $HCr(CO)_4$ şi $H_2Cr(CO)_5$, se obţin prin sinteza directă din c. metalic, monoxid de carbon în prezenţa hidrogenului sau a apei, la presiuni înalte, ori prin protonarea hexacarbonilului de c. cu acid ortofosforic. Se cunosc şi anioni ai lor, de tipul $HCr(CO)_3^-$, $HCr_2(CO)_{16}^-$, precum şi hidruri mixte:

$$[(\pi-C_5H_5)Cr(CO)_3H], \quad ([C_6H_3Me_3)Cr(CO)_3H]^+$$

*Complecşii fosfinocarbonilici*, de tipul $[CrL(CO)_5]$, *cis*- şi *trans*-$[CrL_2(CO)_4]$; $[CrL'(CO)_4]$; $[CrL_3(CO)_3]$ şi $[CrL''(CO)_3]$, unde $L = PR_3$, $AsR_3$, $SbR_3$; R = alchil, aril; L' = diarsină, difosfină; L'' = triarsină. A fost preparat şi $[Cr(PEt_3)_3(CO)_3]$, etc.;

*Complecşii π-olefincarbonilici*, de tipul $[(\text{olefină})Cr(CO)_4]$ nestabili, rezultă prin tratarea hexacarbonilului de c. cu olefine monodentate (1,5-ciclooctadienă, 1,3,5-ciclooctatrienă). Olefinele bidentate (hexametilbenzen Dewar) au structura din fig. 6. Prin tratarea hexacarbonilului de c. cu 1,5-ciclooctadiena se obţin produşi de substituţie în care diena este legată bidentat (fig. 7);

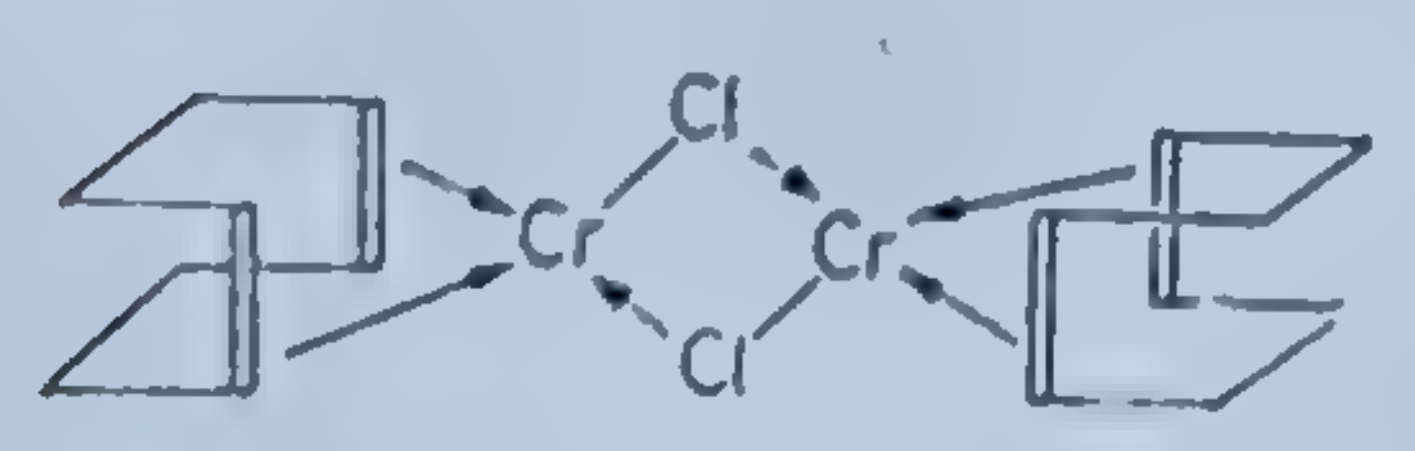


Fig. 6.

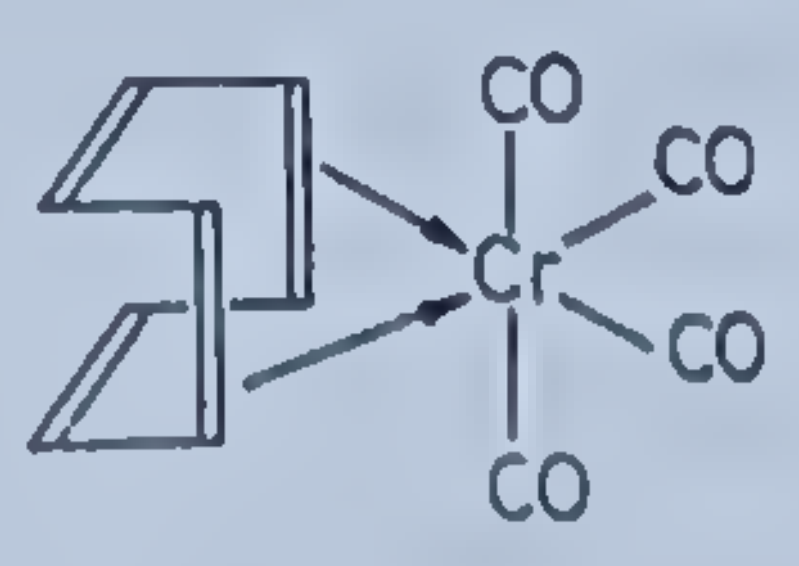


Fig. 7.

*Complecşii π-cicloheptadienici*, de tipul $[(\pi-C_7H_7)Cr(C_7H_{10})]$, care conţine un cation tropiliu şi o moleculă de cicloheptadienă, se obţin prin reacţia clorurii de c. (III) cu cicloheptatriena în prezenţa bromurii de ciclopentadienilmagneziu (fig. 8);

*Complecşii π-ciclopentadienilici*. Prin reacţia dintre clorura de c. (III) anhidră şi ciclopentadienil la 280...350° C se formează *cromocen* (bisciclopentadienil de c.), $Cr(C_5H_5)_2$, cristale aciculare, monoclinice, roşii paramagnetice cu structură de tip *sandwich* (fig. 9), *d* 1,42, p.t. 173°C, solubil în solvenţi organici. Are stabilitate redusă şi se păstrează la

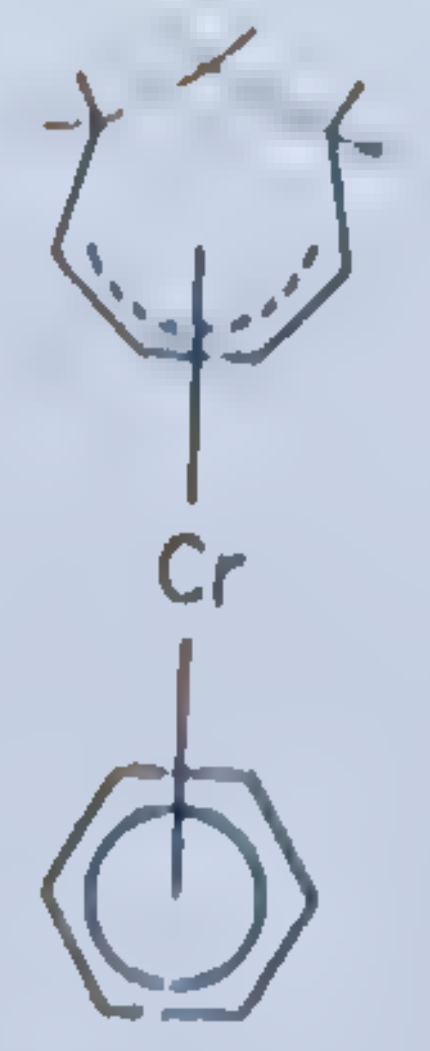


Fig. 8.

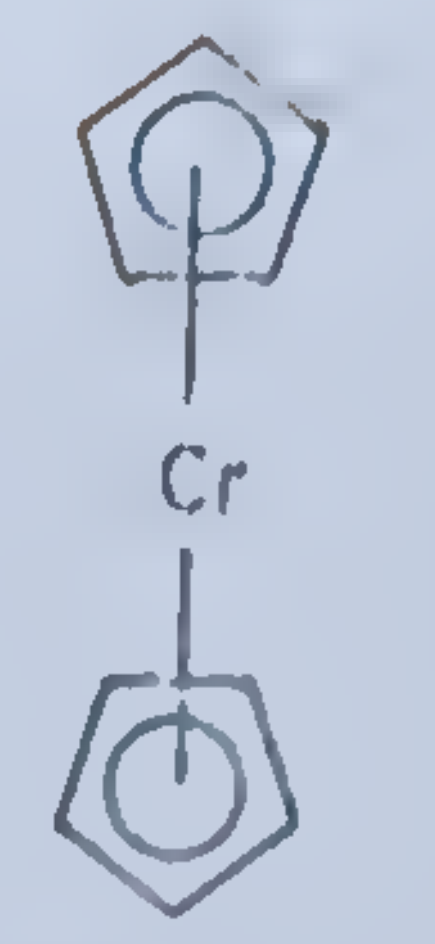


Fig. 9.

întuneric în absenţa aerului. S-au sintetizat şi derivaţii micşti de tipul:

$$[(\pi-C_5H_5)Cr(CO)_3]_2 \text{ (fig. 10)},$$

$$[(\pi-C_5H_5)Cr(CO)_4]^+ \quad \text{şi} \quad [(\pi-C_5H_5Cr(CO)_3]^-$$

*Complecşii π-aren*. Prin reacţia dintre $CrCl_3$, anhidră şi benzen în prezenţă de $AlCl_3$, anhidră, şi pulbere de aluminiu se formează bisbenzen c., $Cr(C_6H_6)_2$, cu structură de tip *sandwich* în care atomul de c. se află situat între două cicluri benzenice (fig. 11). Se prezintă sub formă de cristale brune, p.t. 285°C, sublimează în vid la 150°C, se descompune la 300°C în c. metalic şi benzen, este greu solubil în apă, benzen etc. Se oxidează uşor în aer umed trecînd în $Cr(C_6H_6)_2(OH)$. Hexacarbonilul de c. formează cu compuşii aromatici (benzen, derivaţi substituiţi ai benzenului, hidrocarburi aromatice policiclice), complecşi micşti de tipul:

$[(\pi\text{-aren})\ Cr(CO)_3]$ (fig. 12), iar cu 1,3,5-cicloheptatriena un complex de tipul $[(\pi-C_7H_8)Cr(CO)_3]$ (fig. 13), precum şi complecşi cicloheptatrienilmetalcarbonilici ce conţin gruparea $C_7H_7$ tropilin:

$[(\pi-C_4H_4)Cr(CO)_3]^+$, $[(\pi-C_7H_7)Cr(CO)_2X]$, unde X = Cl, Br. Au fost preparaţi complecşii cu 1,3,5-ciclooctatriena $[(\pi-C_8H_{10})Cr(CO)_3]$ (fig. 14) şi cu ciclooctatetraena (fig. 15);

*Aducţi cu azot molecular*, *cis*-$[Cr(PR_3)_4(N_2)]$, $R = CH_3$; $[\{Cr(dppe)_2\}_2(N_2)]$ etc.

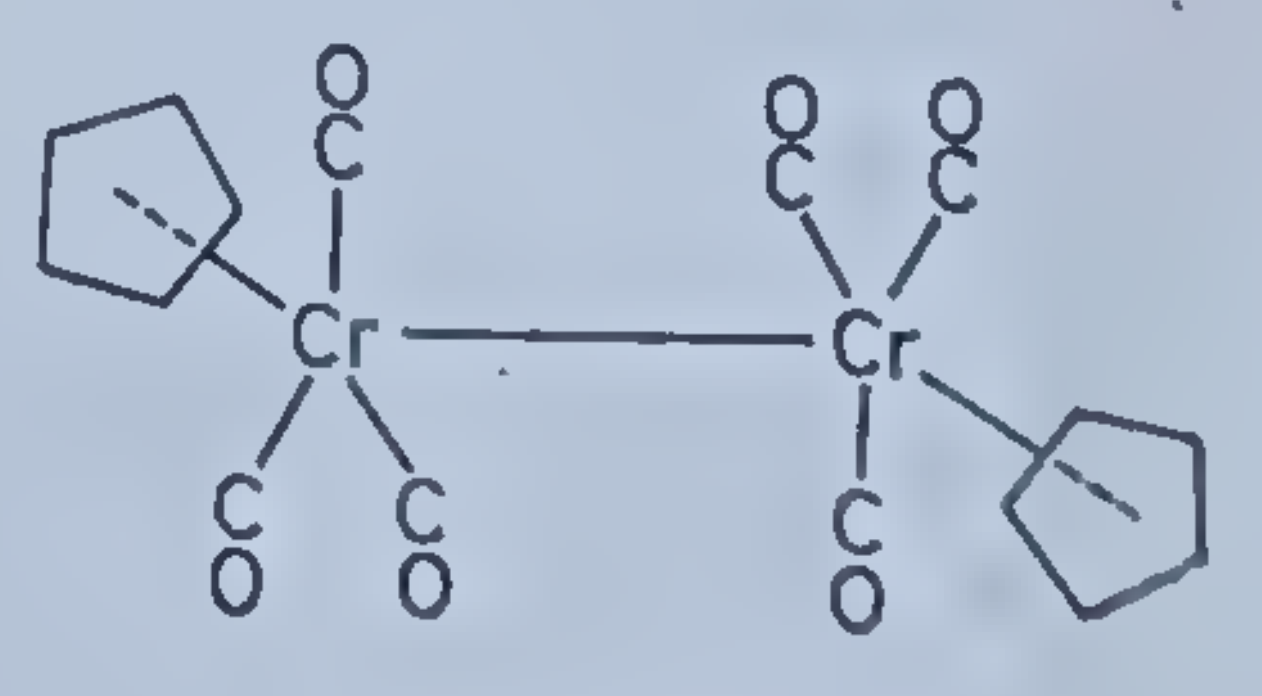


Fig. 10.

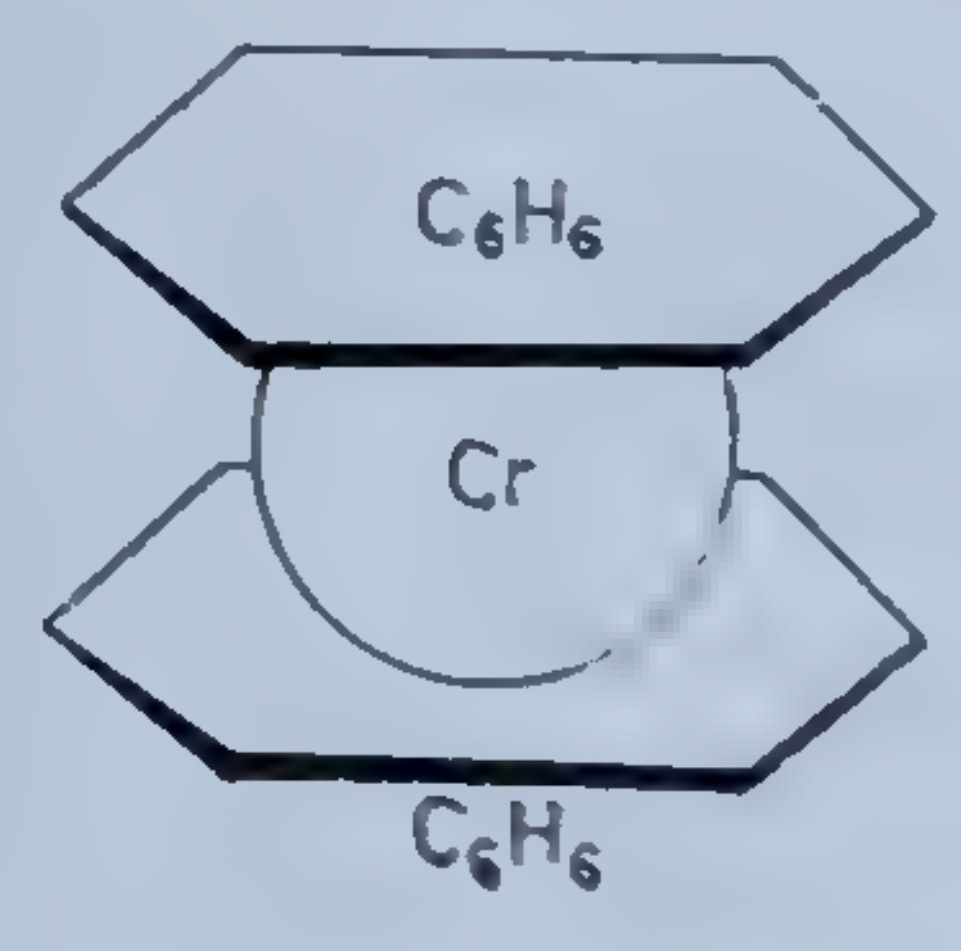


Fig. 11.

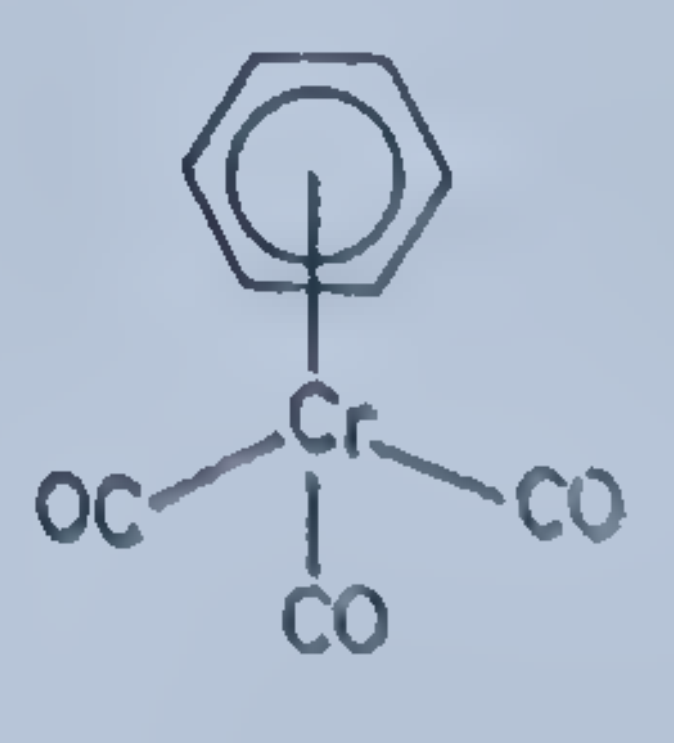


Fig. 12.

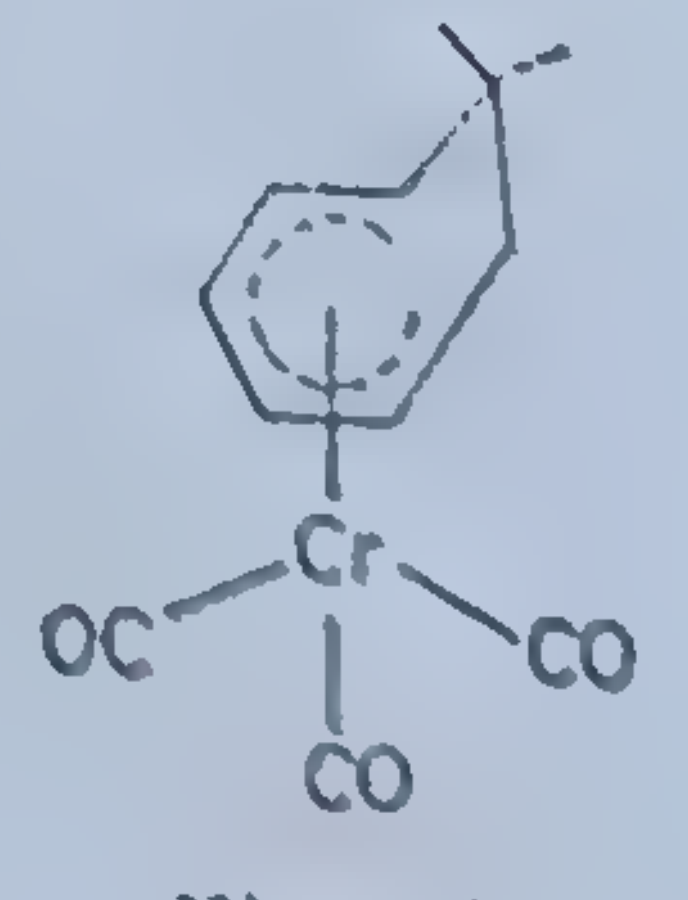


Fig. 13.

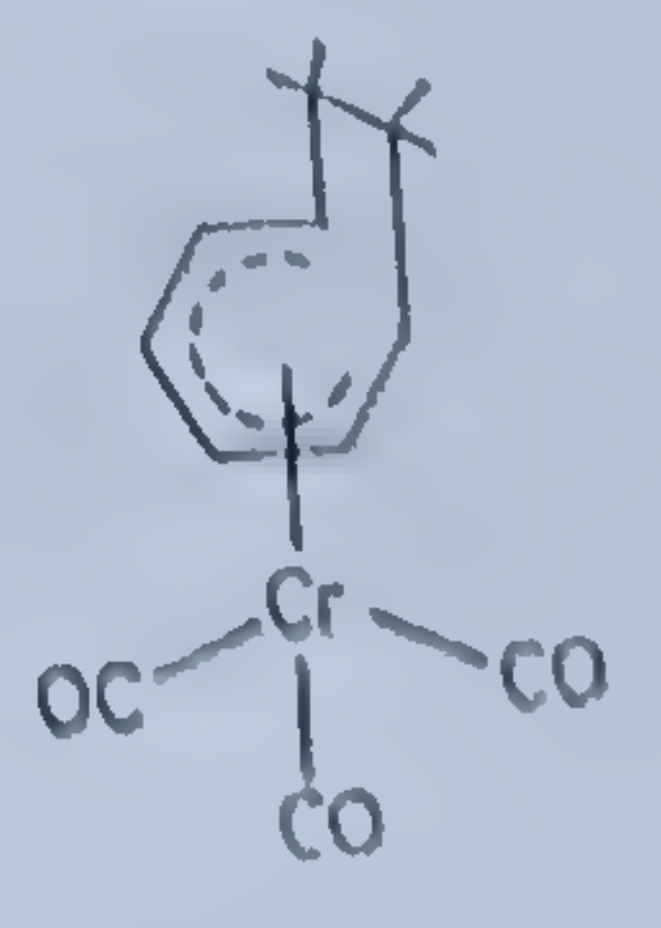


Fig. 14.

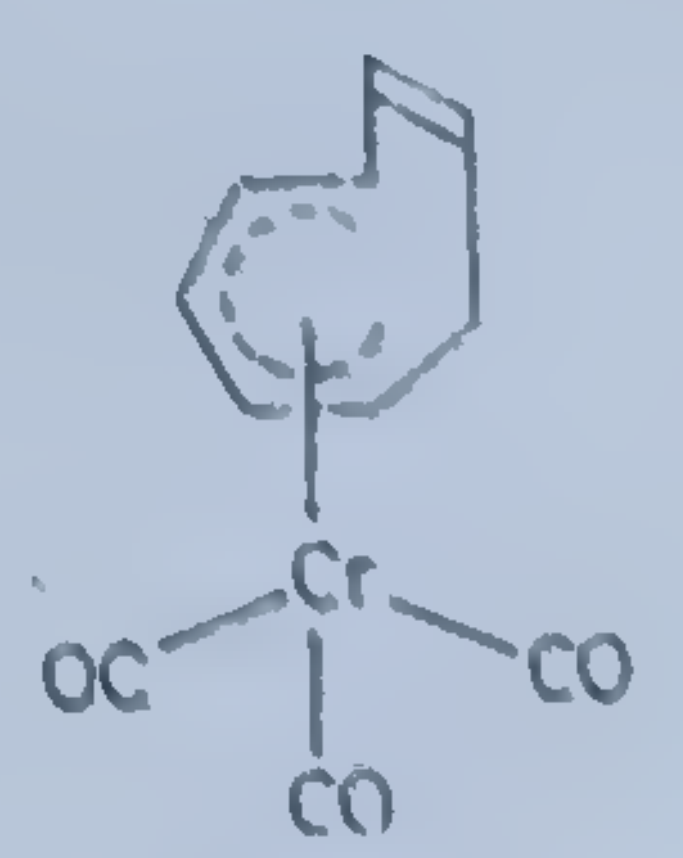
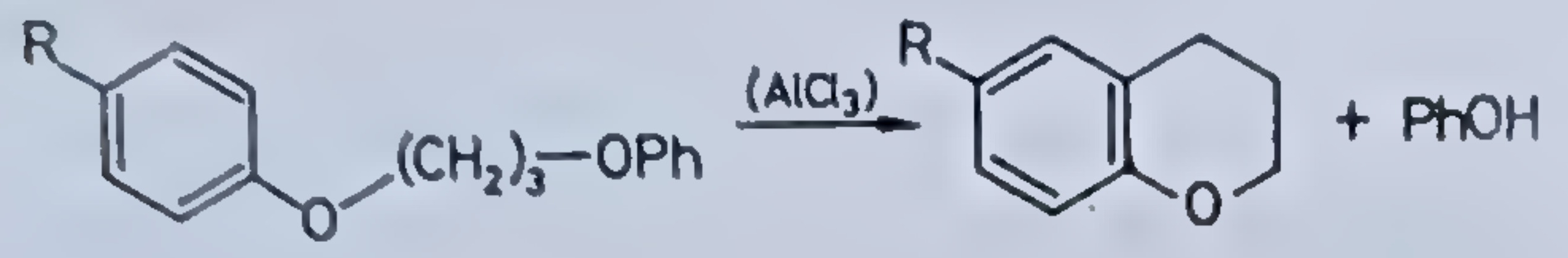


Fig. 15.

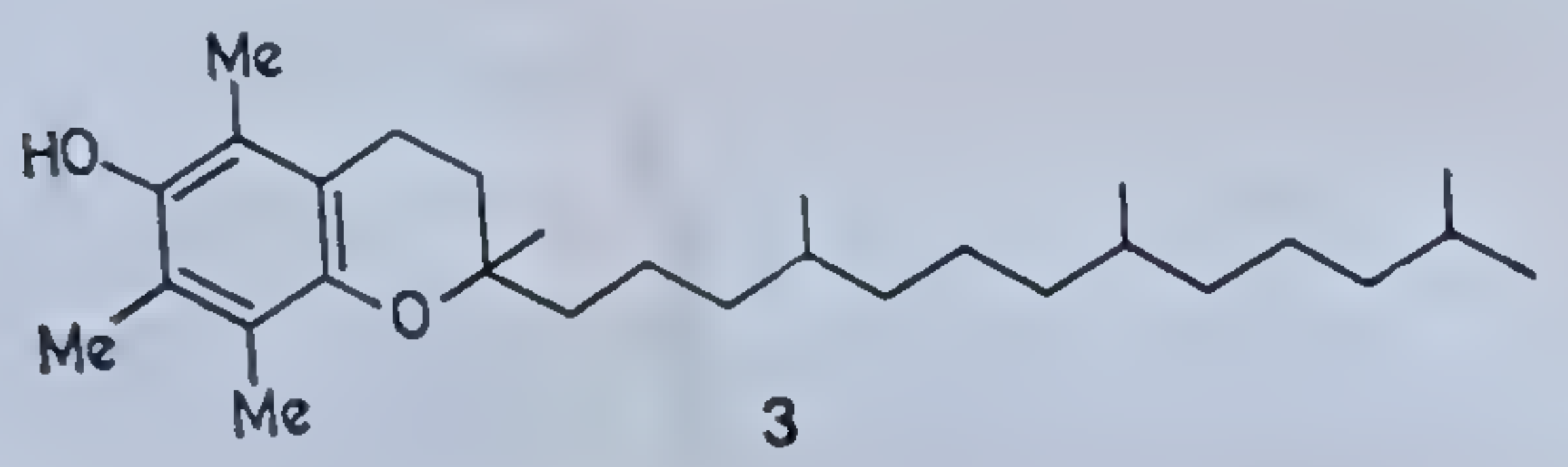
*Bibl.*: Ripan, R., Ceteanu, I., *Chimia metalelor*, vol. 2, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1969; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974; Spacu, P., Stan, M., Gheorghiu, C., Brezeanu, Maria, *Tratat de chimie anorganică*, vol. 3, Ed. Tehnică, București, 1978; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979; Marcu, Gh., *Chimia compușilor coordinativi*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1984.

**CROMAN**, heterociclu oxigenat (benzo[b]dihidropiran), cu structura 2, R = H, lichid (p.f. 214°C), insolubil în apă, solubil în solvenți organici. Se prepară cu randament de 70% încălzind în benzen la fierbere 1,3-difenoxipropan (1, R = H) cu clorură de aluminiu anhidră:



1 2

În mod similar se obțin 6-metil- sau 6-cloroderivați plecînd de la analogii cu grupa *p*-tolil sau *p*-clorofenil (R = Me,Cl). Sinteza Karrer a c. (1938) pleacă de la fenol și 1-cloro-3-hidroxipropan sau de la fenol, bromură de alil și clorură de zinc. Un derivat important al c. este α-tocoferolul 3 (vitamina E); derivații (β, γ, sau δ-tocoferolii) cu mai puțini metili legați de inelul benzenic au activitate biologică mai redusă:



3

Alți derivați ai c. sînt catechinele (v.*Cromiliu*). V. și *Cromenoli*, *Cromene*.

**CROMARE**, depunerea electrolitică a cromului pe alte metale pentru a le conferi stabilitate chimică și rezistență la uzură mecanică. Depozitele de crom sînt rezistente la căldură și încep să-și schimbe culoarea la 480...500°C. Capacitatea de reflexie a depozitelor de crom este cu puțin inferioară celei a argintului depus electrolitic, dar este mai stabilă în timp. Duritatea depozitelor de crom realizate în bune condiții depășește duritatea celor mai dure oțeluri călite. Cromul poate fi depus electrolitic pe aproape toate metalele; în schimb, depozitele electrolitice din alte metale au aderență slabă pe crom. Cu toată marea lui stabilitate chimică, cromul nu asigură o bună protecție a oțelului contra coroziunii, dacă este depus direct pe acesta, deoarece dacă acoperirea prezintă discontinuități, în pilele locale crom/oțel, formate în locurile descoperite, oțelul reprezintă anodul. De aceea, în locul c. directe este folosită nichelarea prealabilă sau o acoperire triplă, mai puțin costisitoare, Cu—Ni—Cr, unde grosimea stratului de crom este de cca 1 μm. În comparație cu alte procese galvanotehnice, c. are o serie de particularități distinctive. În primul rînd, electrolitul nu conține drept component principal o sare de crom, ci acid cromic; electrolitul este puțin sensibil la impurități și obținerea de depozite satisfăcătoare este condiționată de prezența în electrolit, în cantitate mică, a unor ioni. Teoria depunerii electrolitice a cromului din soluțiile de acid cromic este complicată și cu toate cercetările efectuate în această direcție, nu există pînă în prezent o explicație completă și mulțumitoare a acesteia. Efectul catalitic al anionilor străini nu este pe deplin elucidat. Este sigură formarea în soluție a unor complecși ce conțin crom trivalent, alături de cromat și sulfat și care joacă un rol decisiv asupra filmului catodic. Acest film are rolul unei membrane protectoare, semipermeabile, care facilitează depunerea cromului metalic pe catod. Mecanismul depunerii cromului pe catod pare să fie următorul:

$$2\,CrO_3 + 6\,H^+ \rightarrow Cr_2O_3 + 3\,H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 2\,H^+ \rightarrow 2\,CrO + H_2O$$

$$CrO + 2\,H^+ \rightarrow Cr + H_2O$$

Succesiunea este condiționată de menținerea unui raport bine stabilit între concentrația acidului cromic și a acidului străin ($H_2SO_4$, HF, $H_2SiF_6$ etc.). Depunerea electrolitică a cromului are loc la un potențial destul de negativ și este însoțită de degajare abundentă de hidrogen, din cauza suprapotențialului mic de descărcare a ionilor de hidroniu. De aceea, randamentul catodic de curent al c. este foarte mic: 10...16%. Alături de descompunerea apei, cca 10% din curent se consumă pentru reducerea cromului (VI) la crom (III). În baia de c. au loc, simultan, următoarele procese:
La catod: depunerea cromului metalic, reducerea cromului hexavalent la crom trivalent și degajarea hidrogenului.
La anod: oxidarea cromului trivalent în crom hexavalent (regenerarea acidului cromic) și degajarea oxigenului.
Schema acestor procese este reprezentată în fig. 1.

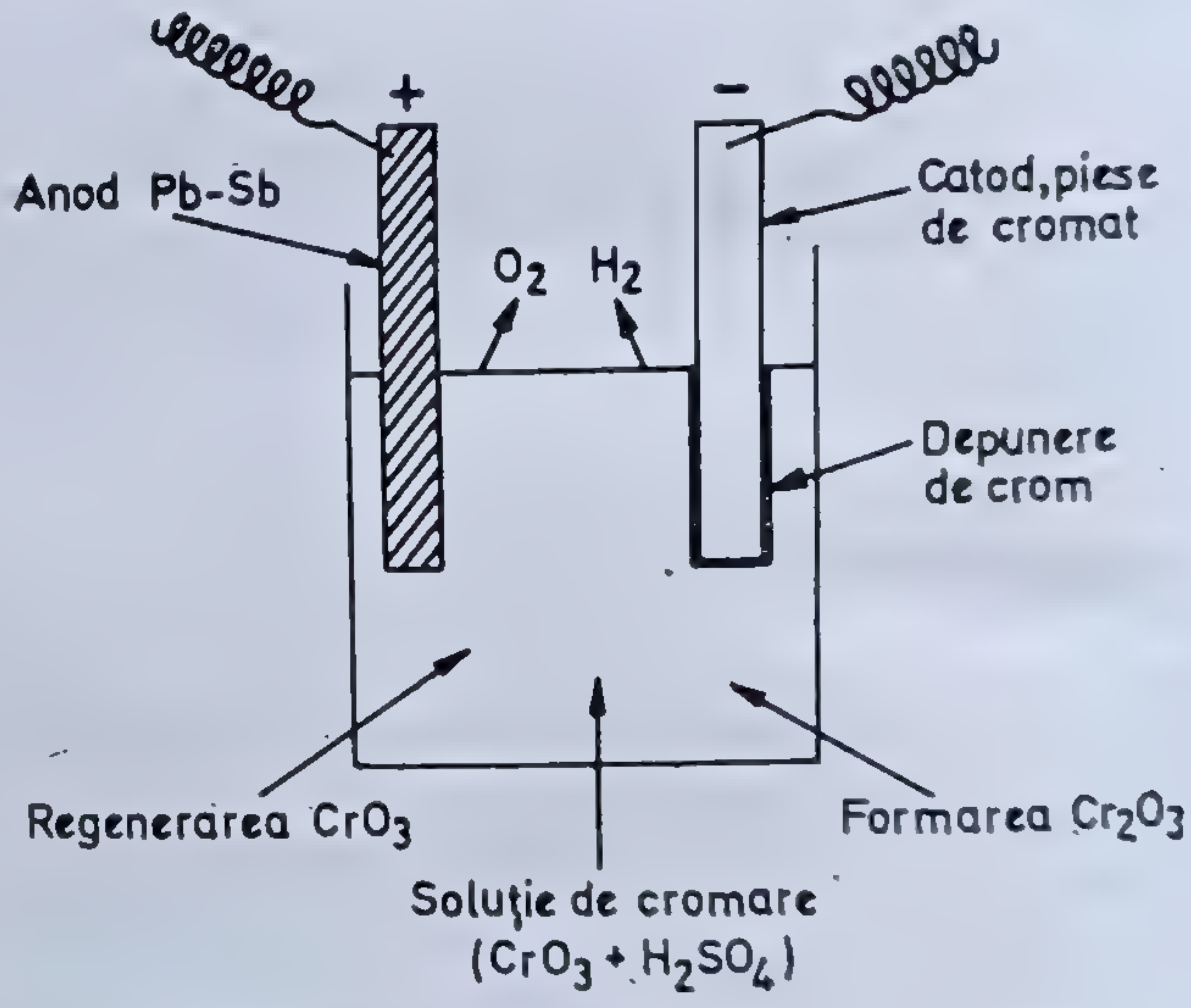


Fig. 1. Procese la cromarea electrolitică.

*Domeniul de utilizare a acoperirilor cu crom și caracteristicile stratului de crom.* C. electrolitică se folosește pentru finisarea exterioară a obiectelor, pentru mărirea rezistenței la uzură, pentru protecția împotriva coroziunii etc. Acoperirile decorative și decorativ-protectoare conferă o mare durabilitate obiectelor. De aceea, multe obiecte, cum ar fi piesele de automobile, de avioane, de material rulant feroviar, aparate, instrumente medicale, obiecte casnice etc., supuse unor condiții grele de exploatare, se cromează. Uneori, prin c. pieselor uzate se restaurează dimensiunile modificate din cauza uzurii prin frecare; de asemenea, este posibilă recuperarea pieselor rebutate din cauza dimensiunilor necorespunzătoare. De mare importanță practică sînt acoperirile cu crom, rezistente la uzură, a cilindrilor sau a segmenților de pistoane din motoarele cu ardere internă. Dar, pentru aceste piese, care lucrează în condiții de ungere limitată și la sarcini specifice mari, sînt eficiente numai c. poroase. Straturile foarte subțiri de crom (sub 0,5 μm) sînt foarte poroase, dar pe măsură ce grosimea straturilor crește (grosimi cuprinse între 0,5 și 20 μm), în interiorul acestora se formează o rețea de fisuri. Dacă se depășește grosimea de 20 μm, straturile devin compacte, lipsite de pori. Evident, acest comportament este influențat într-o largă măsură de condițiile de lucru. Formarea rețelei de fisuri depinde și de prezența unor anioni în electrolitul de c. Băile de c. ce conțin fluoruri furnizează, în general, o rețea de fisuri fine, în timp ce din băile cu conținut de sulfați rezultă un depozit ce conține o rețea de fisuri mai largi. Rețeaua de fisuri obținută din electroliții ce conțin sulfați și fluoruri este intermediară celor caracteristice anionilor individuali. La constituirea rețelei de fisuri contribuie și hidrura de crom. Depozitele mate care se formează la temperaturi scăzute au o rețea hexagonală; la temperaturi ridicate, stabilitatea cromului hexagonal scade. Duritatea cromului electrolitic, exprimată în unități Brinell, atinge 1000—1100 HB, ceea ce se explică, în special, prin microstructura grăunțelor depunerii și prin particularitățile mecanismului depunerii. Dacă depozitul de crom electrolitic este încălzit pînă la temperatura de 250...300°C, duritatea se micșorează foarte puțin. Din fig. 2 rezultă că micșorarea vizibilă a durității cromului electrolitic începe abia la 370...380 °C. Piesele cromate care funcționează sub acțiunea unor sarcini dinamice trebuie supuse unui tratament termic, la 150...200°C. Prin aceasta se îndepărtează din crom cca 75 % din hidrogenul oclus, micșorîndu-se fragilitatea acoperirii. Cromul electrolitic are un coeficient de frecare mic, explicabil prin granulația fină a structurii depunerii. Proprietățile principale ale cromului depus electrolitic (duritate mare, coeficient de frecare mic, rezistență la temperaturi înalte și rezistență la coroziune) asigură pieselor o rezistență bună la uzură. Prin alegerea judicioasă a condițiilor de electroliză, rezistența la uzură a pieselor, ca rezultat al cromării lor, crește de 5—10 ori. Întrebuințarea unor acoperiri cu crom rezistente la uzură este însă limitată de valoarea sarcinilor specifice de pe suprafața pieselor. Cele mai eficiente c. sînt cele de pe piesele supuse unor sarcini specifice moderate (< 25 kgf/mm²).

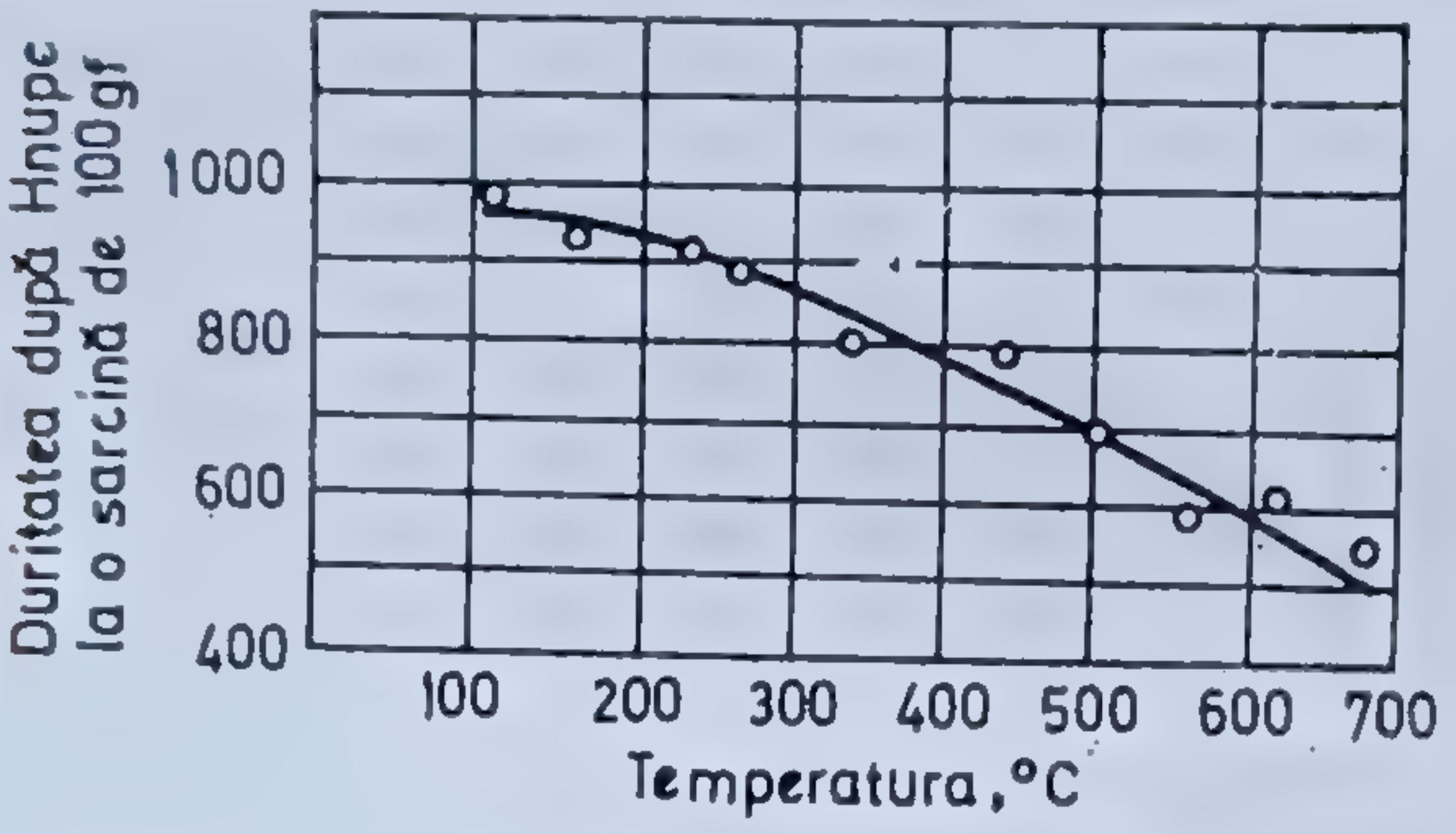


Fig. 2. Variația durității cromului electrolitic în funcție de temperatura tratamentului termic (durata 1 h).

*Rezistența cromului electrolitic.* Rezistența la tracțiune a cromului se micșorează cu mărirea grosimii stratului de acoperire. Astfel, pentru o grosime a stratului de crom de 0,1 mm obținută în regimuri diferite de electroliză, $\sigma_r = 50-60$ kgf/mm²; la mărirea pînă la 0,5 mm a grosimii stratului, rezistența la rupere scade pînă la 16—30 kgf/mm².

### *PROCEDEE CONVENȚIONALE DE CROMARE*

**C. lucioasă** decorativă se realizează, în general, pe substraturi de cupru-nichel cu o grosime < 0,5 μm. Pe piese din oțel, rezistența la coroziune este asigurată de straturile Cu—Ni, iar rezistența contra uzurii și a menținerii luciului, de cromul depus ulterior. Electroliții pentru cuprare și nichelare trebuie să posede proprietăți care să nu influențeze calitatea cromului depus. Astfel, din ambele băi, depunerile trebuie să fie lucioase oglindă, fără tensiuni interne mari; în caz contrar, stratul de crom prezintă pericolul de exfoliere. Cuprarea pieselor din oțel, înaintea nichelării și c., trebuie efectuată cu multă grijă; se recomandă, ca după un strat subțire de cupru, depus din electroliți cianurici, să se depună încă un strat, lucios, mai gros, dintr-un electrolit de cuprare acid, pentru a se elimina hidrogenul absorbit de cupru din electroliții cianurici și pentru a evita riscul exfolierii straturilor de nichel-crom. În majoritatea cazurilor cînd se cere o bună protecție anticorosivă a oțelului și a zamacului (aliaj Zn—Al), cromul se depune pe straturi duble (unul semilucios și celălalt lucios) de nichel. Pe alamă, succesiunea de straturi poate fi nichel lucios - crom, eventual cupru cianuric (1—2 μm) — nichel lucios-crom. Dispersia cromului decorativ pe nichel lucios este net superioară dispersiei pe nichel lustruit ulterior pe cale mecanică. Cuprul și aliajele ce conțin nichel se cromează direct, sau pe un substrat de nichel lucios. **C.** aluminiului și a zincului cere aplicarea unor tehnologii speciale. Compoziția electrolitului utilizat la c. lucioasă și condițiile de lucru sînt următoarele:

$CrO_3$ 350—420 g/l;

$H_2SO_4$ conc. 3,5—34,2 g/l;

$Cr_2O_3$ 5—15 g/l;

Raport $CrO_3 : H_2SO_4 = 100 : 1$;

Temperatura: 30...55°C;

Densitatea de curent: 7—20 A/dm²;

Durata: 3 min.

Pentru obținerea unor depuneri fără fisuri, cu proprietăți bune anticorosive, se întrebuințează electroliții HTHR(*High Temperature High Ratio*), la care raportul $CrO_3 : H_2SO_4 > > 100 : 1$; un asemenea electrolit are următoarea compoziție:

$CrO_3$ 350 g/l;

$H_2SO_4$ conc. 2,5 g/l;

Raport $CrO_3 : H_2SO_4 = 140 : 1$;

Temperatura: 55...60°C;

Densitatea de curent: 30—45 A/dm².

La c. lucioasă regimul de lucru se stabilește, în general, după metalul de bază ce urmează să fie acoperit (tabelul 1).

*Tabelul 1*

**Regimul de lucru la cromarea lucioasă a diferitelor metale**

| Substrat | Temperatura °C | Densitatea de curent, A/dm² | Durata, min |
|---|---|---|---|
| Cupru | 35...40 | 5—10 | 30—45 |
| Alamă | 35...40 | 5—20 | 20—45 |
| Alpaca | 35...40 | 5—10 | 30—60 |
| Fier, oțel | 40...45 | 10—30 | 60—120 |
| Nichel | 40...45 | 5—20 | 3—5 |
| Argint | 30...45 | 5—10 | 30—60 |

Este foarte important ca piesele destinate c. să aibă temperatura băii sau să fie încălzite foarte repede la această temperatură, altfel se pot obține depuneri mate. Încălzirea pieselor se realizează printr-o spălare în apă fierbinte, înainte de c. În fig. 3 este reprezentat domeniul depunerilor lucioase la c. decorativă. În tabelul 2 sînt prezentate defectele ce pot însoți c. lucioasă, cauzele acestora, precum și remediul recomandat.

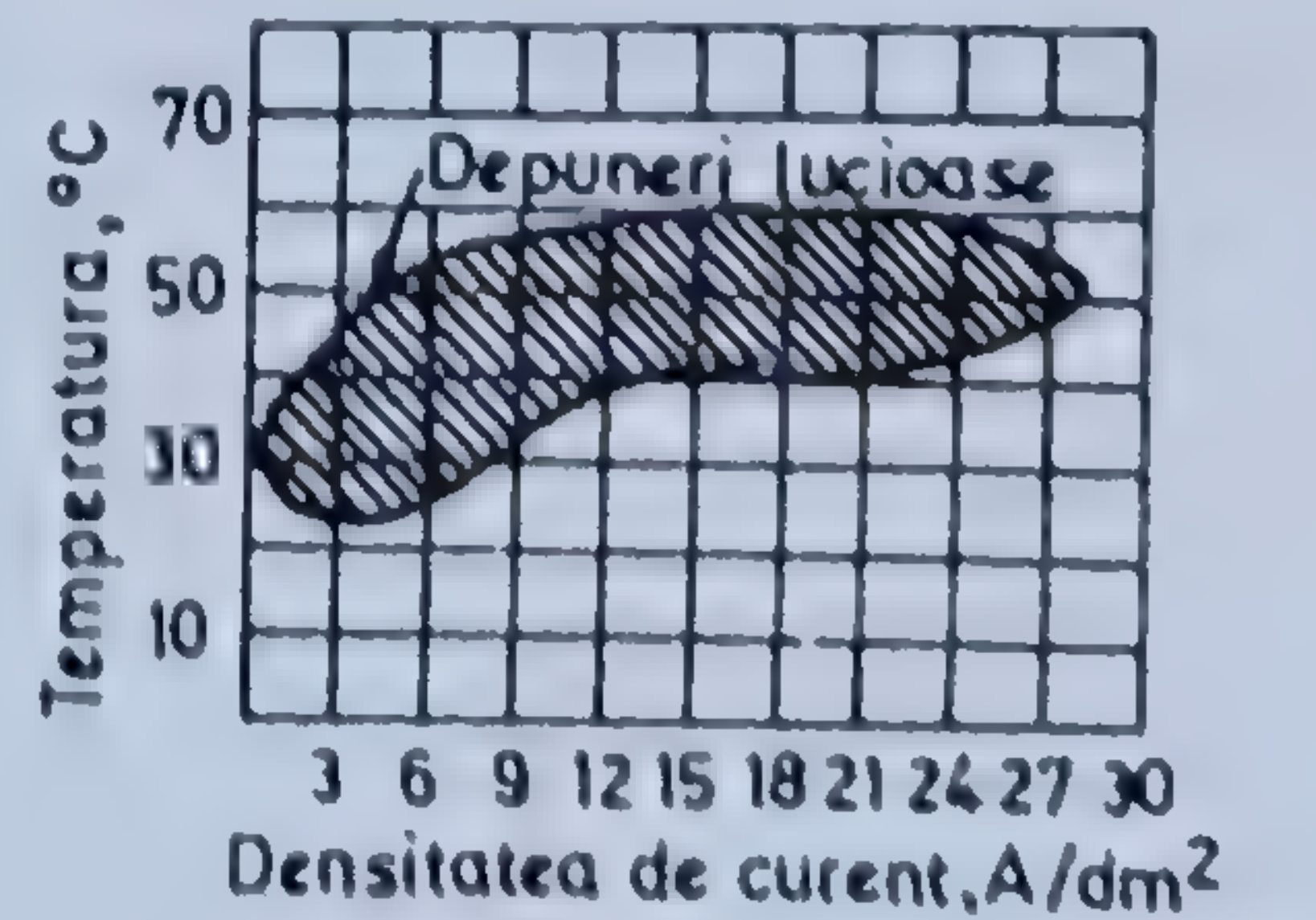


Fig. 3 Condițiile formării depunerilor lucioase de crom.

*Tabelul 2*

**Defecte la cromarea lucioasă și modul lor de înlăturare**

| Defecțiunea | Cauza | Remediere |
|---|---|---|
| A) Defecte cauzate de compoziția băii | | |
| Nu este depunere | a) Raport greșit de $CrO_3 : H_2SO_4$<br>b) Suprafață impurificată | a) Corectarea compoziției băii<br>b) Degresare, decapare |
| Acoperire mată, cenușie | a) Conținut mic de $H_2SO_4 (< 0,8\,\%)$<br>b) Conținut mare de $Fe^{3+}$ sau $Cr^{3+}$ | a) Corectarea concentrației de $H_2SO_4$<br>b) Corectarea băii |
| Acoperiri numai pe muchii și colțuri | Conținut mare de $H_2SO_4$ ($> 1,2\,\%$) | Corectarea electrolitului |
| Locuri necromate, sau depuneri discontinue | a) Conținut ridicat de $Cr^{3+}$<br>b) Conținut ridicat de $Fe^{3+}$ | a) Regenerarea electrolitului<br>b) Diluarea băii |
| Acoperiri lăptoase | Densitate de curent scăzută pentru temperatura dată | Mărirea densității de curent |
| B) Defecte cauzate de condițiile de lucru necorespunzătoare | | |
| Acoperiri numai pe muchii | Densitate de curent prea mică | Mărirea densității de curent peste 20 A/dm² |
| Locuri necromate | a) Densitatea de curent nu a fost destul de mare la începutul cromării<br>b) Piesă cu formă prea complexă | a) După suspendarea pieselor, cromarea începe cu un șoc de curent, la 30—40 A/dm²<br>b) Se va construi o piesă mai simplă |
| Depuneri cenușii la colțuri și muchii | Densitate de curent prea mare | Șoc inițial 30 A/dm², ulterior coborîrea la 10 A/dm² |
| Acoperiri mate, cenușii pe toată suprafața | Temperatură ridicată, sau densitate de curent prea mică | Respectarea condițiilor de lucru |
| C) Defecte cauzate de pregătirea necorespunzătoare a suprafeței înainte de cromare | | |
| Depunerea se exfoliază de pe stratul de nichel | a) Suprafața nichelului nu a fost curățată<br>b) Stratul de nichel s-a oxidat în timpul depozitării | a) Pregătirea corespunzătoare a piesei<br>b) Aplicarea unei spălări acide înaintea cromării |
| Acoperirea se exfoliază împreună cu stratul suport | Pregătirea necorespunzătoare a metalului de bază | Controlarea operațiilor și respectarea condițiilor de lucru |
| Acoperirea prezintă pete semimate și mate | Locuri mate în stratul suport | Controlarea operației de șlefuire |
| Acoperirea prezintă porțiuni semimate și mate | a) Contact greșit între bara de suspendare și dispozitivul de piese, sau dintre piesă și suspensie<br>b) Prea mult acid sulfuric sau alt catalizor<br>c) Lustruirea exagerată a straturilor intermediare | a) Fixarea reglementară a pieselor pe suport și bara catodică<br>b) După analiză, precipitare cu $BaCO_3$<br>c) Atenție la lustruire; straturi intermediare prea groase |
| Fisuri vizibile în depunere | Tratamentul termic a conferit o duritate prea mare materialului de bază | Decălirea piesei în baie de ulei 0,5—1 h, la 200°C |

C. dură a căpătat în practica industrială trei orientări principale: mărirea rezistenței pieselor și a aparatelor supuse unei pronunțate uzuri mecanice, restabilirea dimensiunilor pieselor uzate și corectarea dimensiunii pieselor incorect elaborate. În cele mai multe cazuri, grosimea stratului de crom dur este de 0,03—0,3 mm, dar în cazuri particulare ea poate atinge pînă la 1,0 mm; de obicei, stratul de crom depus trebuie să aibă aceeași grosime pe toată suprafața acoperirii. Stratul de crom dur are proprietăți deosebite, dintre care cele mai semnificative sînt: duritate ridicată și rezistență mare la uzură; bună rezistență anticorosivă și termică; coeficient de frecare foarte mic; proprietăți paramagnetice; aspect plăcut și efect estetic. Pe oțel sau fier, cromul dur se depune, de obicei, direct, și c. dură este posibilă fără greutăți pe oțeluri carbon călite sau necălite (netratate), pe oțeluri de construcție obișnuite, pe cupru și pe aliaje de cupru și de aluminiu. Este greu de obținut un strat de crom dur corespunzător pe oțeluri cementate sau cianurate, oțeluri inoxidabile cu procent mare de crom, wolfram și mangan, respectiv pe fonte grafitice și fonte cu conținut mare de siliciu. Tratamentul termic prealabil este, de asemenea, un factor foarte important. Se poate obține un strat cu caracteristici bune numai atunci cînd duritatea materialului de bază nu depășește 57—62 $H_{RC}$; în caz contrar apar, în mod inevitabil, fisuri. De asemenea, este greu să se obțină o aderență bună la c. pieselor în al căror strat superior există importante tensiuni interne, de exemplu, ca rezultat al unei căliri nesatisfăcătoare. Practic, la piesele călite și revenite sau nitrurate nu este necesar alt tratament (rezistența la rupere $\sigma < 100$ kgf/mm$^2$). Dacă după călire-revenire rezistența la rupere crește la $\sigma < 1\,000$ kgf/mm$^2$, sau dacă piesele au fost cementate, carbonitrurate, se recomandă un tratament de 30 min într-o baie de ulei la 130...200°C, urmată de răcire în aer liber. Valorile durităților pe care trebuie să le aibă piesele cromate cu destinații speciale sînt următoarele:

| | |
|---|---|
| — calibre, verificatoare: | 50—60 $H_{RC}$ |
| — matrițe: | 50 $H_{RC}$ |
| — tarozi: | 60 $H_{RC}$ |
| — filiere: | 45 $H_{RC}$ |
| — cochilii pentru material plastic: | 55—60 $H_{RC}$ |
| — suprafețe supuse frecării: | sub 62 $H_{RC}$ |
| — scule tăietoare: | 55—60 $H_{RC}$ |

Duritatea, împreună cu natura prelucrării, influențează puternic rezistența la oboseală a pieselor. Pentru a conferi duritatea necesară, se recomandă următoarele grosimi de straturi dure de crom:

— aparate de măsură, piese de fixare, de închidere etc.: 3—15 µm

— piese care funcționează sub o presiune > 25 kgf/cm$^2$ la solicitări mecanice (de exemplu matrițele la turnarea sub presiune, dispozitivele de turnare, la turnarea sub presiune a aluminiului), sau sculele așchietoare: 15 µm

— piese care sînt solicitate la presiune medie, 5—25 kgf/cm$^2$ (de exemplu piese rotative, axe principale, robinete de fixare): 50—60 µm

— suprafețe care vin în contact la temperaturi ridicate cu abur, respectiv gaze (de exemplu, dispozitivele de presare și matrițele pentru mase plastice): 30—60 µm

— suprafețe expuse uzurii în cazul unei presiuni de 5 kgf/cm$^2$, ca aparate de măsură, calibre, axe, bucșe: pînă la 80 µm

— la încercare dinamică mare, cînd suprafața cromată nu se deplasează (carcasa lagărului): pînă la 100 µm

— piesele mecanismelor de laminoare în frecare (roată dințată, ax principal, cremaliere, role, scripeți, pivot etc.): 10—15 µm

— piese pentru recondiționare: pînă la 1000 µm

— cilindrul motoarelor cu ardere internă: 20—50 µm

— forme de presare, ștanțe: 40—60 µm

— calibre și verificatoare tampon și inel: 50 µm

— dispozitive de ambutisare adîncă și pentru curățirea pieselor turnate: 3—10 µm

— matrițe de presare pentru industria de sticlă, cauciuc și mase plastice: 40—60 µm

— scule așchietoare nu sînt recomandate pentru așchierea oțelului, ci numai pentru metale neferoase și fontă: 2—5 µm.

În tabelul 3 sînt prezentate valorile randamentului de curent și a vitezelor de depunere dintr-un electrolit obișnuit de c. dură (250 g/l $CrO_3$ și 2,5 g/l $H_2SO_4$).

*Tabelul 3*

**Vitezele de depunere și randamentul de curent la cromare dură**

A) Temperatura 50°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Densitate de curent, A/dm$^2$ | 16 | 24 | 38 | 48 | 62 |
| Randamentul de curent, % | 12,8 | 15.4 | 17.9 | 18,8 | 20,1 |
| Viteza de depunere: g/h | 0,66 | 1,19 | 2,19 | 2,91 | 4,03 |
| g/min | 0,111 | 0,019 | 0,036 | 0,048 | 0 067 |
| µm/h, | 9,59 | 17,32 | 31,88 | 42,29 | 58,40 |
| µm/min | 0,159 | 0,288 | 0,531 | 0,704 | 0,973 |

B) Temperatura: 55°C

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Densitate de curent, A/dm$^2$ | 16 | 24 | 38 | 48 | 62 |
| Randament de curent, % | 10,4 | 14,2 | 17,0 | 17,5 | 19,1 |
| Viteza de depunere: g/h | 0,53 | 1,10 | 2,08 | 2,71 | 3.82 |
| g min | 0,008 | 0,018 | 0,034 | 0,045 | 0,063 |
| µm/h | 7,79 | 15;97 | 31,37 | 39,37 | 55,50 |
| µm/min | 0,129 | 0,266 | 0,521 | 0,636 | 0.925 |

La începutul electrolizei, densitatea de curent se fixează întotdeauna în funcție de natura metalului ce se cromează. De exemplu, la c. dură a pieselor din fontă se aplică o densitate de curent de cca 2,5 ori mai mare decît cea normală; în acest caz, se iau în considerare și porii existenți, care măresc suprafața efectivă. Puterea de acoperire a cromului iese în evidență cel mai bine pe nichel sau pe nichel lucios, chiar la temperatura electrolitului. Pe cupru, bronz, alamă sau oțel, electroliții de c. dură au o putere de acoperire foarte slabă, la temperaturi de 18...22°C. La c. dură a acestor metale, temperatura electrolitului trebuie să fie de minimum 35°C. Unele încercări au demonstrat că un conținut ridicat de acid sulfuric într-un electrolit de c. dură îmbunătățește puterea de dispersie și randamentul de curent. Densitatea de curent necesară este ridicată, ceea ce reduce durata c. Date privind regimul de lucru al acestor electroliți și proprietățile straturilor de crom depuse sînt prezentate în tabelul 4. Cantitatea de 9 g acid oxalic la litru de soluție este capabilă să reducă o cantitate de 5 g/l de crom hexavalent la crom trivalent. După c., piesele se spală în apă fierbinte. (Spălarea pieselor cromate în apă rece poate cauza fisurarea stratului, iar electrolitul de c. se îndepărtează mult mai greu cu apă rece de pe suprafața pieselor.) După uscare se introduc în ulei cald (150...200°C) sau cuptoare cu circulația aerului, timp de 0,5—2 h. Tratamentul termic după c. dură se face în scopul îndepărtării hidrogenului absorbit în timpul c. Hidrogenul absorbit se poate îndepărta total la cca 300°C. Depă-

*Tabelul 4*

**Regimul de lucru şi proprietăţile straturilor de crom depuse din electroliţii de cromare cu conţinut ridicat de $H_2SO_4$**

| Compoziţia electroliţilor, g/l | | Densitatea de curent, A/dm$^2$ | Randamentul de curent, % | Temperatura °C | Puterea de dispersie, % | Duritatea, $H_{M50g}$ | Aspectul |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CrO_3$<br>$H_2SO_4$<br>Acid oxalic | 250<br>3,12<br>9 | 70 | 19,3 | 53 | 100 | 1 114 | lucios |
| $CrO_3$<br>$H_2SO_4$<br>Acid oxalic | 250<br>7<br>9 | 80 | 19,40 | 53 | 89,9 | 1 035 | lucios |
| $CrO_3$<br>$H_2SO_4$<br>Acid oxalic | 250<br>8,75<br>9 | 600 | 18,30 | 74 | 100 | 925 | lucios |
| $CrO_3$<br>$H_2SO_4$<br>Acid oxalic | 250<br>12,5<br>9 | 900 | 11,10 | 74 | 100 | 908 | lucios |

şirea temperaturii de 360°C nu este recomandabilă, deoarece cromul electrolitic dur poate trece într-o formă puţin dură (moale); în general, durata tratamentului termic ulterior este de 0,5—4 h, la temperatura de 150°C. Îndepărtarea hidrogenului se poate realiza şi pe cale electrolitică, într-o soluţie diluată de acid cromic (apă de spălare). În acest caz, piesele se leagă împreună cu anozii folosiţi la **c.** La început, se observă o tensiune de 1—2 V, care după cca 30 min scade la zero, indicînd dehidrogenarea pieselor. Acest tratament se aplică în cazul oţelurilor tratate termic (dure). Datorită durităţii mari a straturilor de crom depuse, prelucrarea mecanică ulterioară este posibilă numai prin şlefuire. Este avantajoasă folosirea şaibelor moi, încărcate cu abraziv de granulaţie medie şi o viteză mare de şlefuire, deoarece trebuie evitată supraîncălzirea straturilor dure de crom, soldată cu dificultăţi funcţionale. Dacă este necesară obţinerea unor suprafeţe lucioase sau lucioase oglindă, şlefuirea se execută cu şaibe de şmirghel foarte fine sau hîrtie de şmirghel corespunzătoare, eventual şaibe din piele sau pîslă, încărcate cu pastă verde de oxid de crom. Pregătirea necorespunzătoare a suprafeţelor înainte de **c.** dură şi abaterile de la tehnologia stabilită sînt cauzele principale ale apariţiei defectelor; cele mai des întîlnite sînt prezentate în tabelul 5.

**C. poroasă.** Acoperirile poroase cu crom prezintă o suprafaţă pe care se găseşte o reţea de canale şi fisuri ce comunică între ele. Obţinerea unui asemenea strat de crom este posibilă exclusiv pe cale electrolitică; **c.** poroasă se efectuează în acelaşi electrolit în care se realizează reţeaua de fisuri, după modificarea corespunzătoare a condiţiilor de electroliză. Pe această cale se produce coroziunea electrochimică a stratului de crom obţinut anterior şi care prezintă reţeaua de fisuri foarte fine. Dizolvarea cromului are loc, în special, la marginile fisurilor, care se lărgesc treptat, transformîndu-se în canale (**c.** poroasă). Canalele din stratul de crom poros au proprietăţi capilare, ceea ce permite umectarea suprafeţei cromului cu ulei şi, în consecinţă, o ungere bună, soldată cu micşorarea uzurii prin frecare, nu numai a pieselor acoperite, ci şi a celor cu care se găsesc în contact. Metodele chimice şi mecanice de formare a porilor sînt mai puţin eficiente decît cele electrochimice. Conţinutul de acid cromic al electrolitului are efect esenţial în formarea porilor, şi anume:

| Acid cromic, g/l; | Caracterizarea porozităţii: |
|---|---|
| 120—150 | Porozitate maximă; |
| 180—250 | Porozitate medie, cea mai des utilizată; |
| 300—450 | Porozitate minimă |

Caracterul porilor şi al canalelor este influenţat şi de concentraţia acidului sulfuric prezent în baie; raportată la acidul cromic, concentraţia acidului sulfuric trebuie să fie cuprinsă între 0,8 şi 0,85 %, ca de exemplu, în băile următoare:

a) $CrO_3$ 150 g/l
$H_2SO_4$ 1,25 g/l
b) $CrO_3$ 250 g/l
$H_2SO_4$ 2,1 g/l

Densitatea de curent nu are o influenţă deosebită. Pentru **c.** cu reţea de fisuri se aplică următorul regim de lucru:

| | |
|---|---|
| Temperatura: | 58...60°C |
| Denstitatea de curent: | 55—67 A/dm$^2$ |

Parametrii de lucru pentru cromarea poroasă sînt următorii:

| | |
|---|---|
| Temperatura: | 48...50°C |
| Densitatea de curent: | 48—56 A/dm$^2$ |

Aceste condiţii de electroliză dau straturi cu proprietăţi optime în zona grosimilor de 0,1—0,15 mm pentru stratul poros şi pînă la 0,5 mm pentru stratul de crom cu reţea de fisuri. Duritatea stratului obţinut cu aceşti parametri nu este maximă, dar o creştere sensibilă se obţine prin mărirea densităţii de curent la 75—80 A/dm$^2$ (v. tabelul 6). Viteza de formare a reţelei de canale de crom poros, la o prelucrare anodică a acoperirii, depinde de intensitatea procesului de coroziune; cu cît este mai mare densitatea anodică de curent, cu atît se pot obţine rezultate mai bune pentru un interval de timp dat. Pe de altă parte, pe piesele cromate în condiţii similare de electroliză se pot obţine reţele de canale identice, la densităţi de curent anodice diferite. De obicei, procesul de coroziune se efectuează la densităţi de curent de 40—50 A/m$^2$, timp de 5—12 min. Pentru corodare se foloseşte însuşi electrolitul de **c.**, sau o soluţie de hidroxid de sodiu 20 %, respectiv o soluţie de acid sulfuric de 1—2 %; în cazul hidroxidului de sodiu, canalele reţelei sînt mai fine. În tabelul 7 sînt prezentate piesele care, în practica industrială, se acoperă cu un strat de crom poros *Tehnologia* **c.** *poroase*. Respectarea procesului tehnologic prescris constituie o condiţie primordială la **c.** poroasă de bună calitate. Acest proces tehnologic se compune din următoarele faze: pregătirea mecanică a suprafeţei prin şlefuire şi lustruire; pregătirea chimică a suprafeţei prin degresare şi decapare; **c.** poroasă; tratament anodic; prelucrarea mecanică a suprafeţelor cromate; curăţirea mecanică şi electrochimică a porilor; control calitativ. Între faze, piesele se spală cu apă rece şi caldă.

*Tabelul 5*

**Defecte la cromarea dură şi modul lor de înlăturare**

| Defecţiunea | Cauza | Remediere |
|---|---|---|
| Stratul de crom se exfoliază | *a*) Pregătire mecanică sau chimică necorespunzătoare<br>*b*) Piesa nu a fost încălzită suficient înainte de cromare<br>*c*) Întreruperi de curent în timpul electrolizei | *a*) Mai multă grijă la pregătirea pieselor destinate cromării<br>*b*) Ridicarea temperaturii electrolitului sau încălzirea prelungită a pieselor înaintea cromării<br>*c*) Piesele nu se scot din baie în timpul electrolizei |
| Apariţia unor pete mari pe întreaga suprafaţă a piesei | *a*) Conţinut prea mare de $H_2SO_4$ în electrolit<br>*b*) Conţinut prea mic de $CrO_3$ | *a*) Stabilirea raportului de $CrO_3/H_2SO_4$ după analiză chimică<br>*b*) După analiza chimică restabilirea raportului corect de $CrO_3/H_2SO_4$ |
| Straturi de culoare închisă, cu nuanţe cafenii şi pete dese | Raport $CrO_3/H_2SO_4$ peste 200 | Restabilirea raportului corect |
| *a*) Depuneri de culoare închisă pe diverse porţiuni ale pieselor<br>*b*) Grosime neuniformă a stratului de crom | Distanţe neuniforme între diferitele porţiuni ale anozilor şi piesei (distribuţia inegală a curentului) | Respectarea distanţelor egale între anod şi piesă; confecţionarea unor anozi corespunzători |
| Depuneri rugoase cu asperităţi mari | *a*) Metalul de bază poros<br>*b*) Densitate mare de curent | *a*) Prelucrarea corectă a suprafeţelor<br>*b*) Reglarea densităţii de curent la valoarea prescrisă |
| Adâncituri punctiforme | *a*) Montarea greşită a pieselor pe dispozitive, ceea ce împiedică degajarea hidrogenului de pe unele porţiuni ale suprafeţei<br>*b*) Grafit pe suprafaţă<br>*c*) Suprafaţa piesei are pori şi oxizi | *a*) Montarea corectă a pieselor<br>*b*) Verificarea tratamentului termic; şlefuire corespunzătoare<br>*c*) Şlefuire şi curăţire mai atentă |
| Depuneri grosolane la proeminenţe | Densitate de curent prea mare pe această porţiune | Întrebuinţarea ecranelor, eventual rotunjirea proeminenţelor |
| Depuneri casante | *a*) Densitate de curent scăzută, temperatură ridicată<br>*b*) Temperatura se modifică în timpul cromării<br>*c*) Încălzirea piesei în timpul şlefuirii | *a*) Temperatura se va coborî la 51...53°C, iar densitatea de curent se va mări la 50 A/dm²<br>*b*) Menţinerea temperaturii constante<br>*c*) Folosirea şaibelor moi şi reducerea vitezelor de şlefuire.<br>Tratament termic ulterior în ulei |
| Acoperire cenuşie pe jumătatea inferioară a piesei | Distanţă insuficientă între partea inferioară a piesei şi fundul băii | Distanţă minimă de cel puţin 70—100 mm |

*Tabelul 6*

**Variaţia durităţii stratului de crom poros cu densitatea de curent**

| Densitatea de curent, A/dm² | Grosimea stratului, μm | Duritatea $H_V$, kgf/mm² | Duritatea metalului de bază, $H_V$, kgf/mm² |
|---|---|---|---|
| 50 | 30 | 1 100—1 200 | 120 |
| 65 | 40 | 1 200—1 300 | 120—130 |
| 80 | 45—60 | 1 350—1 550 | 120—135 |
| 80 | 180—100 | 1 350—1 550 | 115—135 |
| 150 | 65 | 1 250—1 350 | 120—135 |

*Tabelul 7*

**Piesele (organele) de maşini care se acoperă cu un strat de crom poros**

| Denumirea pieselor | Tipul stratului de crom | Grosimea stratului recomandat, mm | Avantajele obţinute |
|---|---|---|---|
| Cilindrii şi bucşele motoarelor cu ardere internă | Crom cu reţea de fisuri | 0,05—0,25 sau mai gros | *a*) Rezistenţă la căldură<br>*b*) Rezistenţă chimică mare faţă de produsele de ardere<br>*c*) Duritate superficială mare<br>*d*) Asigurarea unei lubrefieri uniforme<br>*e*) Mărirea (4—7 ori) duratei de funcţionare |
| Organele maşinilor şi motoarelor: axe principale, axe pentru pompe, axe cu came, axele maşinilor unelte | Crom cu reţea de fisuri | 0,05—0,25 sau mai gros (la destinaţii speciale) | *a*) Asigurarea unei ungeri uniforme<br>*b*) Duritate superficială<br>*c*) Posibilitatea utilizării unor oţeluri mai ieftine<br>*d*) Mărirea (4—8 ori) duratei de viaţă |
| Bucşele motoarelor Diesel, bucşele pompelor | Crom poros | 0,01—0,3 sau mai mult | *a*) Asigurarea unei ungeri uniforme<br>*b*) Mărirea durităţii<br>*c*) Îmbunătăţirea condiţiilor de ajustare<br>*d*) Mărirea (3—8 ori) duratei de funcţionare |
| Segmenţii pistoanelor | Crom poros | 0,05—0,15 | *a*) Mărirea (3—5 ori) duratei de viaţă<br>*b*) Se reduce cu 50—70% uzura bucşelor şi cilindrilor |

C. *pieselor din oţel*. Toate tipurile de oţeluri nealiate sau slab aliate cu Co şi W se pot croma. Cu mărirea conţinutului de metale de aliere din oţeluri (Ni, Cr, Mn), se îngreuiază posibilitatea c. Compoziţia electrolitului şi regimul de lucru folosite sînt:

$CrO_3$ 180—250 g/l; Temperatura: 58...60°C

$H_2SO_4$ 1,5—2,2 g/l; Densitatea de curent: 40—80 A/dm²

Tratamentul anodic ulterior se realizează la următorul regim de lucru:

- Pentru formarea porilor:
  Temperatura electrolitului: 47...55°C
  Densitatea de curent: 40—50 A/dm²
  Durata atacului anodic pentru grosimi de pînă la 0,1 mm a stratului de crom: 6—8 min
  Durata pentru grosimi de peste 0,1 mm: 8—12 min;
- Pentru formarea reţelei de canale:
  Temperatura electrolitului: 58...60°C
  Densitatea de curent: 55—67 A/dm²
  Durata atacului anodic pentru grosimi de pînă la 0,1 mm ale stratului de crom: 3—4 min
  Durata pentru grosimi de peste 0,1 mm: 5—10 min

Adîncimea porilor poate fi de 0,005—0,2 mm, depinzînd de grosimea stratului de crom şi de durata atacului anodic.

## *PROCEDEE SPECIALE DE C.*

**Băile cu autoreglare** (SRHS — *Self Regulating High Speed*). Marele dezavantaj al electroliţilor obişnuiţi pe bază de acid cromic cu catalizori de acid sulfuric, acid fluorhidric, acid fluorosilicic, acid boric etc. constă în instabilitatea lor. Dezavantajul este eliminat, în mare parte, de băile de autoreglare. În aceste băi, la temperatură constantă, echilibrul dintre acidul cromic şi ionii generaţi de catalizori se menţine constant. Sărurile folosite în calitate de catalizor sînt fluorosilicatul de potasiu ($K_2SiF_6$) şi sulfatul de stronţiu ($SrSO_4$). Compoziţia unei astfel de băi este următoarea:

$CrO_3$ 250 g/l

$SrSO_4$ 5,5—6,5 g/l

$K_2SiF_6$ 18 g/l

Temperatura electrolitului poate varia între 50 şi 60°C, dar s-a constatat că depăşirea temperaturii de 60°C nu este recomandabilă, deoarece stratul obţinut este calitativ inferior celui obţinut la temperaturi mai joase. Rezultate mulţumitoare se pot obţine în acest domeniu de temperaturi cu densităţi de curent cuprinse între 40 şi 100 A/dm². Comparînd rezultatele obţinute în electrolitul obişnuit, cu cele obţinute în electroliţii cu autoreglare, se constată că aceştia din urmă au randamente catodice mai ridicate (17—23%), maximul situîndu-se la cca 55°C; stratul obţinut are o structură fină, o duritate mai mare şi depunere mai uniformă. În depozit nu apare reţeaua de fisuri, stratul este continuu sau, cel mult, foarte fin fisurat, ceea ce se datorează tensiunilor interne mai reduse. Viteza de depunere a cromului din aceste băi este mai mare cu cca 25—75% decît din băile clasice (fig. 4 şi tabelul 8). Luciul depunerilor de crom din aceste băi este mult mai pronunţat datorită acţiunii ionilor $SiF_6^{2-}$ şi din această cauză băile SRHS sînt preferate în c. decorativă. Proprietatea cea mai importantă a băilor de autoreglare constă în faptul că lărgesc domeniul densităţii de curent în care se obţin straturi cu proprietăţi superioare şi luciu oglindă (fig. 5 şi 6). Băile cu autoreglare sînt mai puţin sensibile la impurităţi metalice, cum sînt Zn, Fe sau Cr (III), dar foarte sensibile faţă de ionii de clor. Acelaşi electrolit se poate utiliza atît pentru c.

lucioasă, cît şi pentru c. dură ; în primul caz se lucrează la temperatura de 35...45°C şi densităţi de curent de 8—25 A/dm², iar pentru c. dură la temperaturi de 50...65°C şi densităţi de curent de 30—100 A/dm². Un alt avantaj al băilor cu autoreglare datorat agresivităţii mari a electrolitului, constă în eliminarea fazei de depasivare a depunerilor de nichel, intermediare, necesară atunci cînd piesele au fost depozitate mult timp înaintea c. Dar baia prezintă şi unele dezavantaje datorate suspensiilor, responsabile pentru anumite defecte în stratul de crom depus şi agresivităţii mari faţă de majoritatea metalelor, din cauza prezenţei acidului fluorosilicic. De menţionat că la c. în aceste băi întreruperile de curent sînt mai uşor suportate.

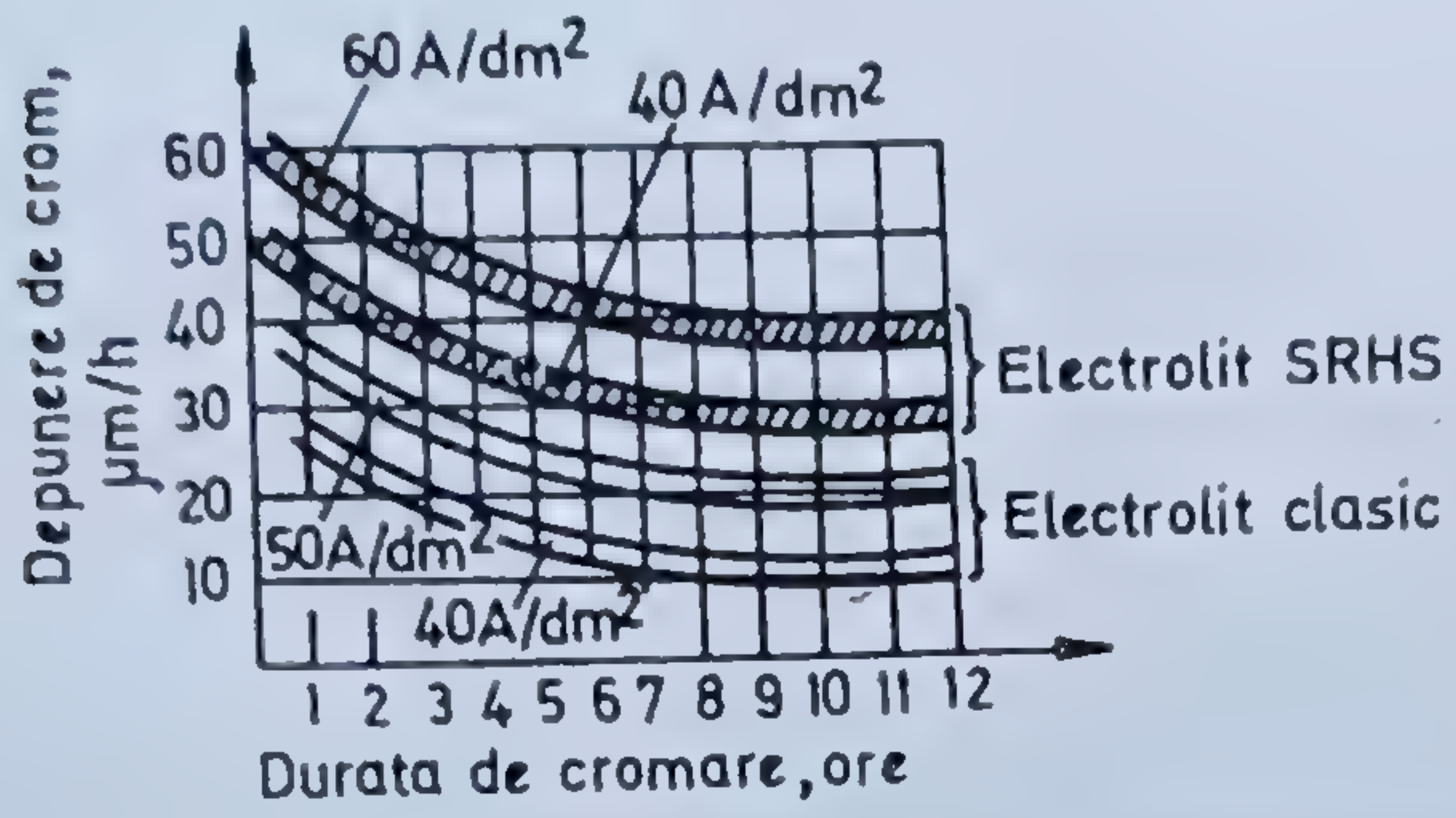


Fig. 4. Compararea vitezei de depunere a cromului într-o baie clasică şi una cu autoreglare.

*Tabelul 8*

**Viteza de depunere a cromului dintr-o baie cu autoreglare**

| Densitatea de curent, A/dm² | Creşterea grosimii stratului pe oră, μm | | |
|---|---|---|---|
| | 43°C | 54°C | 63°C |
| 15 | 12,0 | 1,90 | 9,4 |
| 30 | 30,5 | 29,5 | 27,0 |
| 45 | 51,8 | 49,4 | 46,5 |
| 60 | — | 72,0 | 68,7 |
| 75 | — | 93,4 | 90 9 |
| 90 | — | — | 111 3 |

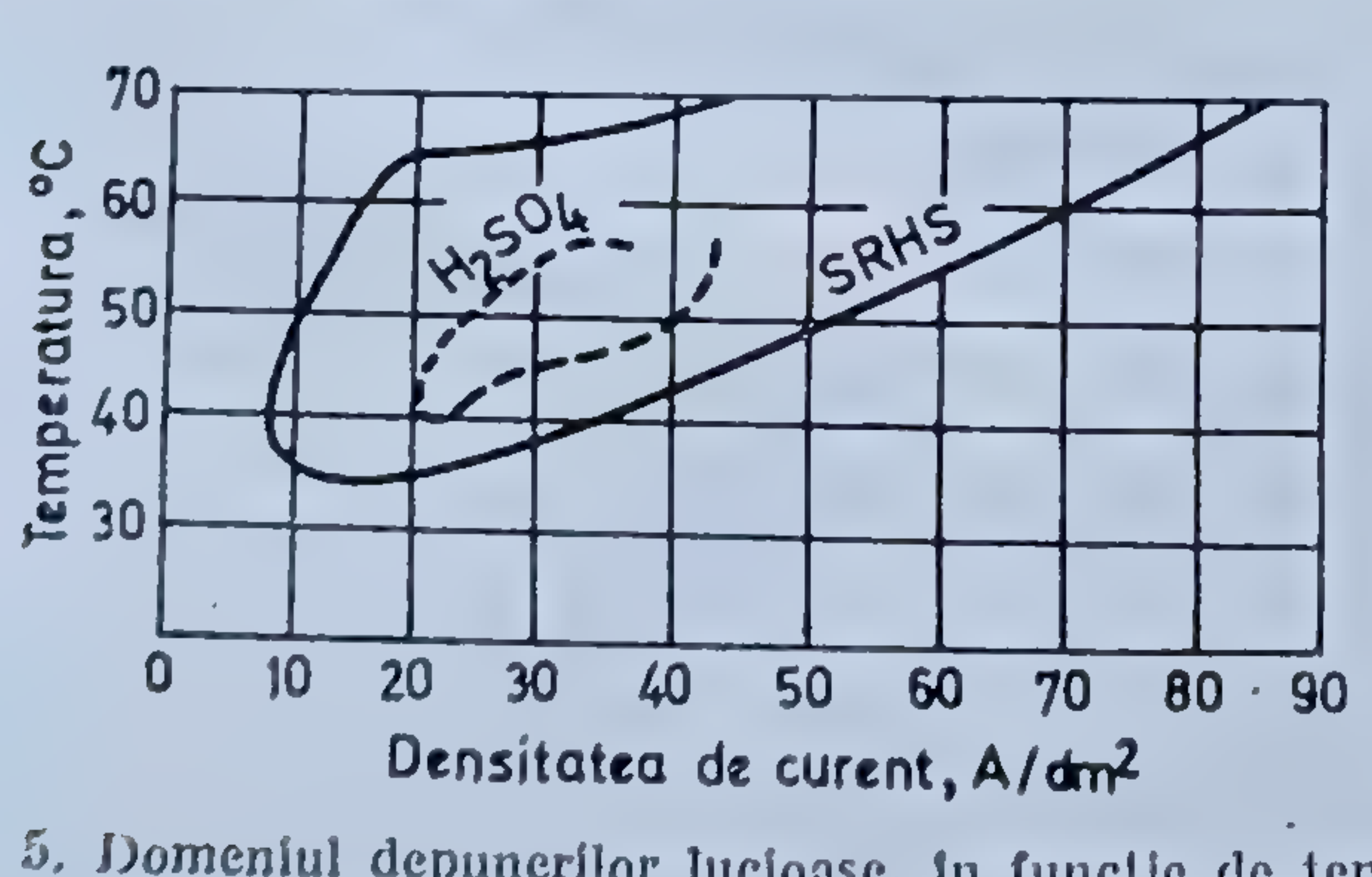


Fig. 5. Domeniul depunerilor lucioase, în funcţie de temperatură şi densitatea de curent, la băile SRHS.

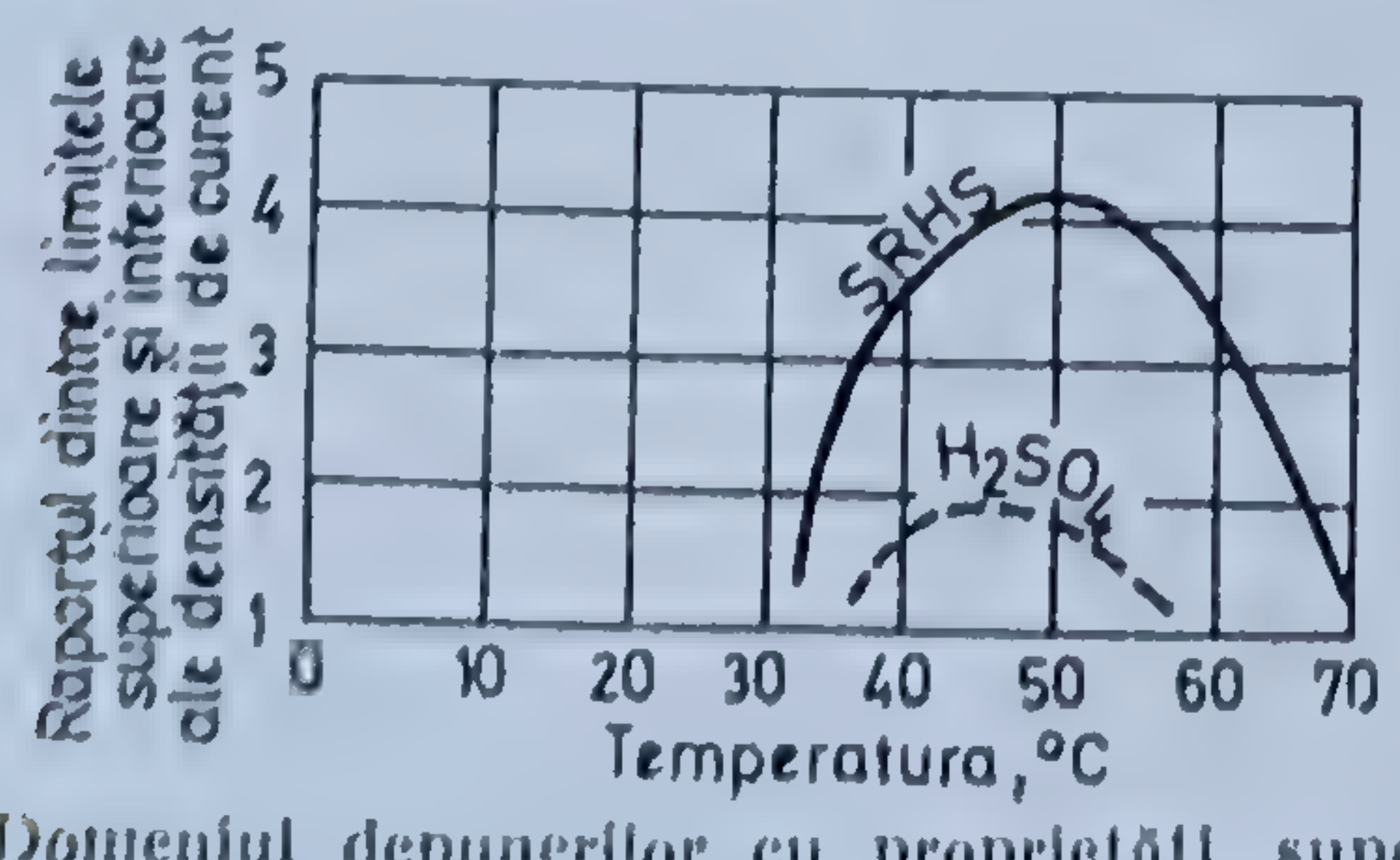


Fig. 6. Domeniul depunerilor cu proprietăţi superioare, în funcţie de temperatură şi raportul dintre densităţile de curent maxime şi minime, la băile SRHS.

**C. fără fisuri.** C. fără fisuri se realizează folosind diverse tipuri de electroliţi, şi anume : electroliţi cu amestec de catalizatori (acid sulfuric şi/sau fluorosilicat de potasiu sau sodiu) ; electroliţi de autoreglare ; electroliţi cu adaosuri speciale, care permit obţinerea acoperirilor de crom fără fisuri ; electroliţi pe bază de tetracromaţi.
Cîteva exemple de astfel de electroliţi :

| | | |
|---|---|---|
| a) | $CrO_3$ | 100—150 g/l |
| | $H_2SO_4$ | 0,25—3,5 g/l |
| | $Li_2SO_4$ | min. 1,0 g/l |
| b) | $CrO_3$ | 100—500 g/l |
| | $H_2SO_4$ | 0,25—3,5 g/l |
| | $K_2SiF_6$ | 0,5—5,0 g/l |

Raport $CrO_3$/ioni catalizori totali : 70 : 1—150 : 1

| | | |
|---|---|---|
| c) | $CrO_3$ | 350 g/l |
| | $In_2(SO_4)_3$ | 49—56 g/l |
| d) | $CrO_3$ | 250—500 g/l |
| | $H_2SO_4$ | 0,7 % |
| e) | $CrO_3$ | 350 g/l |
| | $H_2SiF_6$ | 0,05—0,25 % |

Atît temperatura, cît şi densitatea de curent trebuie respectate şi menţinute la valorile prescrise (densitatea de curent este cuprinsă între 8 şi 23 A/dm², iar temperatura între 47 şi 53°C). Grosimi de 1,5—2,5 μm se obţin în 5—8 min. Straturile au o duritate mai redusă decît straturile obţinute din băile clasice şi se pot lustrui foarte uşor la luciu-oglindă. Pe lîngă aceasta, electroliţii posedă şi un oarecare efect de nivelare.
**C. neagră.** Acoperirile cu straturi negre, mate, de crom au căpătat o largă aplicaţie la fabricarea aparatelor termice şi optice, deoarece ele constituie suprafeţe nereflectante. Este necesar ca acoperirea, pe lîngă duritate şi rezistenţă la uzură mari, să aibă o culoare neagră, închisă. După unii, cromul negru ar fi un amestec de crom metalic şi $Cr_2O_3$. Un exemplu de compoziţie şi regim de lucru pentru obţinerea depunerilor de crom negru, menţionîndu-se că toate băile de c. neagră lucrează cu densităţi de curent ridicate :

| | | |
|---|---|---|
| $CrO_3$ | 200 g/l ; | Densitatea de curent : 70—190 A/dm² |
| $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ | 20 g/l | |
| $CH_3COOH$ | 5 ml/l | |

Depunerile obţinute au o strălucire argintie. După o imersie scurtă (5—30 s) în acid clorhidric conc., depunerile capătă o culoare neagră-gri. Dacă electrolitului i se adaugă 2 g/l azotat de vanadiu, la temperatura de 30...35°C şi la densitatea de curent de 95 A/dm², se obţine o depunere neagră. Alte băi de c. neagră :

| | | | |
|---|---|---|---|
| a) | $CrO_3$ | 250 g/l | Temperatura : 20°C |
| | $NaNO_3$ | 5 g/l | Densitatea de curent : 50 A/dm² |
| b) | $CrO_3$ (lipsit de sulfaţi) | 250 g/l | Temperatura : 20...25°C |
| | $H_2SiF_6$ | 0,5 g/l | Densitatea de curent : 23 A/dm² |
| c) | $CrO_3$ 200...250 | g/l | Temperatura : 40...50°C |
| | $HBF_4$ sol 39 % 0,7 | g/l | Densitatea de curent : 25 A/dm²<br>Durata : 20—30 min. |
| d) | $CrO_3$ | 300 g/l | Temperatura : 20°C |
| | $C_2O_4H_2$ | 10 g/l | Densitatea de curent : 10 A/dm² |
| | $BaCO_3$ | 5 g/l | Durata : 10 min |
| | $H_3BO_3$ | 30 g/l | |
| e) | $CrO_3$ | 200 g/l | Temperatura : 35...50°C |
| | $(NH_4)_3VO_4$ | 20 g/l | Densitatea de curent : 95 A/dm² |
| | $CH_3COOH$ 0,5 ml/l | | |

Înainte de c., piesele se pregătesc în mod obişnuit, iar după c., spălare şi uscare se ung cu ulei. Straturile de crom negru se pot depune pe crom, nichel, oţel inoxidabil, alamă, bronz, piese turnate sub presiune.

*Bibl.*: Oniciu, L., Grünwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.

**CROMATOGRAF**, aparat care asigură condiţiile necesare efectuării separării cromatografice cu scop analitic (de laborator şi de proces) sau preparativ. (V. şi *Cromatografie*, *Coloană cromatografică*. *Detectori pentru cromatografie*). **C.** sînt aparate realizate în diverse variante, adesea modulare. În prezent, ele reprezintă cca 20% din totalul aparatelor ştiinţifice fabricate în lume. Se apreciază că cca 50% din laboratoarele analitice sînt dotate cu **c.** de gaze (utilizate în cromatografia de gaze) şi cca 30% cu **c.** de lichide utilizate în cromatografia de lichide pe coloană închisă, în special în cromatografia de lichide de înaltă performanţă.

### C. *DE GAZE*

Schema de principiu a unui **c.** de gaze este prezentată în fig. 1. Gazul purtător conţinut în recipientul sub presiune *1* prevăzut cu reductorul de presiune *2* trece printr-un filtru de purificare *3*, un controlor de presiune *4*, un controlor de debit *5* şi, avînd presiunea măsurată cu manometrul *6*, intră printr-o scurt-circuitare a ventilului de introducere a probelor gazoase *7*, în camera de intrare (injectorul) *8*. În camera de intrare se introduc probele lichide şi solide. Gazul purtător trece apoi în coloana cromatografică *9*, montată prin intermediul unor conexiuni *10*, între injector şi detectorul *11*. Debitul se măsoară cu debitmetrul *12*. Coloana, injectorul şi detectorul sînt termostatate separat în incintele *13*, *14*, *15*, controlate de sistemul de reglare termică *16*. Coloana, unde are loc separarea probei în componenţi, poate funcţiona izoterm sau în regim programat de temperatură, cu creşterea temperaturii în cursul determinării. Detectorul, care pe baza modificării unei proprietăţi a amestecului (gaz purtător + component) faţă de gazul purtător pur, furnizează un semnal electric, este prevăzut cu un panou de control şi amplificare *17*, de unde semnalul este preluat de un integrator sau calculator electronic *18*. Acesta din urmă furnizează un raport tipărit de date privind numărul componenţilor, timpii de reţinere şi indicaţii cantitative şi are o ieşire spre un înregistrator *19*, unde se obţine cromatograma. Pot exista şi variante mai simple. Schema poate fi completată cu linii de gaze auxiliare necesare pentru funcţionarea unor detectori diferiţi.

**Gazul purtător şi gazele auxiliare.** În cromatografia de gaze curentă se foloseşte drept gaz purtător hidrogenul, heliul, azotul, argonul. Aceste gaze trebuie să fie inerte, pure şi compatibile cu detectorul utilizat. Drept gaze auxiliare pentru detectori se folosesc: hidrogen şi aer pentru detectorul cu ionizare în flacără; un flux de referinţă de gaz purtător pentru detectorul de conductibilitate termică; fluxuri suplimentare de azot sau argon pentru detectorii de ionizare în flacără, termoionic, captură de electroni, flam-fotometric. De asemenea, pentru acţionarea pneumatică a diferitelor dispozitive automate şi în scop de răcire se foloseşte aerul comprimat. Sursele de gaz sînt butelii de gaz sub presiune, generatoare electrochimice de laborator pentru hidrogen, compresor pentru aer. Gazul purtător trebuie să fie pur, respectiv să nu conţină apă, oxigen, hidrocarburi, care în gazele comerciale pot exista în concentraţii peste 100—1000 ppm. Este de dorit ca acestea să fie reduse sub 10 ppm, deoarece provoacă deteriorarea coloanei (în special capilare), perturbarea funcţionării unor detectori (mai ales a celui cu captură de electroni), apariţia unor maxime false cînd se lucrează în regim programat de temperatură (hidrocarburile şi apa se concentrează în capul coloanei în stadiul de răcire şi se comportă ulterior ca o probă). Condiţii asemănătoare se impun şi gazelor auxiliare pentru detectori. De aceea, pe liniile de gaz se folosesc filtre cu site moleculare şi filtre-reactoare (cu posibilităţi de regenerare în flux la temperatură mare) conţinînd catalizatori de dezoxigenare. Reglarea şi măsurarea exactă a debitului de gaz purtător prin coloană şi a gazelor auxiliare este importantă atît pentru asigurarea condiţiilor optime de separare, cît şi pentru analiza calitativă şi cantitativă şi determinarea mărimilor fizico-chimice. Pentru determinări la temperatură constantă, aceasta se poate realiza în regim de presiune constantă, cu reductorul de presiune al buteliei şi un controlor de presiune cu membrană. În cazul regimului programat de temperatură a coloanei, dacă se menţine presiunea constantă, debitul scade cu creşterea temperaturii, datorită creşterii viscozităţii gazului purtător. Pentru coloanele umplute şi sistemul de intrare „pe coloană" la coloane capilare, este posibilă funcţionarea în regim de debit constant, utilizînd suplimentar un regulator diferenţial de debit (5, în fig. 1) pentru debitele de ordinul a 10—100 ml/min (coloane umplute) sau un ventil cu ac fin pentru debitele mici, de 0,5—5 ml/min (coloane capilare). Măsurarea debitului se efectuează cel mai corect la ieşirea din coloană sau detector, cu debitmetrul cu peliculă de săpun (*12*, în fig. 1). Se folosesc şi alte sisteme de măsurare a debitelor. Căderea de presiune pe coloană (diferenţa dintre presiunea la intrarea în coloană şi presiunea atmosferică la ieşirea din coloană) se măsoară la aparatele comerciale, cu manometru tip Bourdon. **C.** de gaze sînt prevăzute în mod curent pentru maximum 5 atm deoarece la valori mai mari intervin dificultăţi la introducerea probelor cu seringa şi de etanşeitate.

**Introducerea probei** deţine un rol esenţial în **c.** de gaze, putînd influenţa eficienţa de separare, analiza calitativă şi cantitativă. Proba trebuie să ajungă pe coloană pentru începerea separării, sub formă de bandă îngustă, în general fără întreruperea fluxului de gaz purtător şi cu o compoziţie cît mai apropiată de cea reală. Introducerea probei implică o serie de aspecte privind dispozitivele de măsurare şi introducere. Ca urmare a varietăţii de situaţii, funcţie de natura amestecului de separat, domeniul de concentraţie, tipul detec-

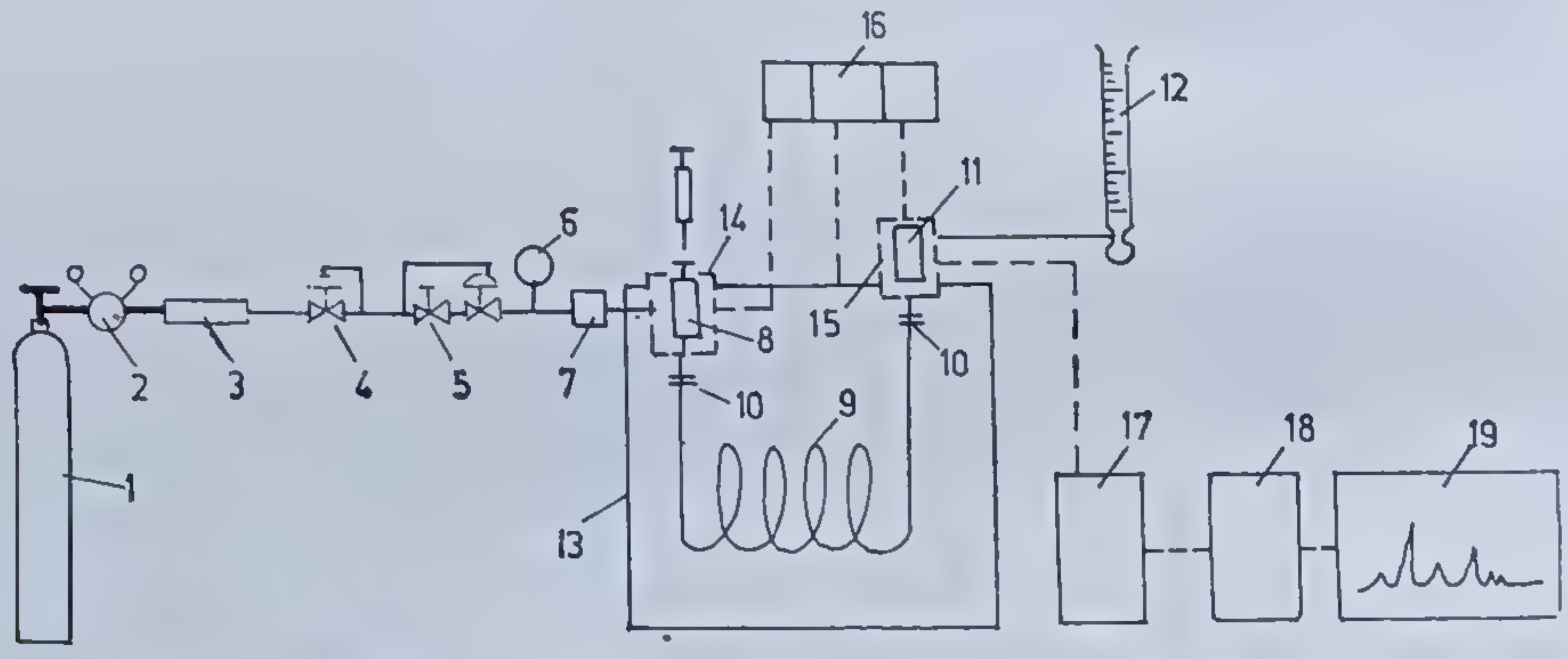


Fig. 1. Schema de principiu a unui cromatograf de gaze.

torului, tipul de coloană, regimul ei de temperatură și scopul urmărit, s-au dezvoltat diverse dispozitive de introducere și module de intrare.

*Dispozitive de măsurare și introducere a probei.* Pentru lichide și solide dizolvate, se folosesc *microseringi* de 1 ; 5 ; 10 μl, în scop analitic, și de 50—500 μl, în scop preparativ ; *ventile rotative* sau *glisante* cu un volum de peste 5 μl pentru c. de proces, *pompe cu piston* sau *dispozitive de presurizare* pentru c. preparativ. Pentru gaze se folosesc : sub 0,1—0,5 ml, *seringi etanșe cu piston* de teflon, iar peste 0,5 ml, *ventile rotative* sau *glisante* de capacități variabile. Pentru solide și lichide viscoase, se folosesc dispozitive speciale. Pentru scopuri particulare, există accesorii : de piroliză pentru polimeri ; de stripare a gazelor dizolvate în lichide ; de preluare a probelor din atmosfera echilibrată de deasupra unor soluții sau polimeri (tehnica *head-space*), dispozitive pentru analize de urme cu preconcentrare prin trapare pe coloane de adsorbanți, urmată de desorbție termică și condensare în capul coloanei sau într-o capilară la intrarea acesteia. În ceea ce privește dispozitivele de intrare, gazele nu prezintă dificultăți de introducere, iar reproductibilitatea obținută cu ventile este foarte bună. Modurile de intrare în coloană a celorlalte probe pot fi încadrate în 2 tipuri : cu vaporizarea probei într-o cameră de vaporizare (vaporizator, injector) aflată la intrarea în coloană și încălzită la temperatură mai mare decît a coloanei (peste temperatura de fierbere a componentului mai greu volatil) ; cu introducerea probei direct pe coloană. Problemele puse de diferitele situați apărute în practică sînt rezumate în tabelul 1.

— *Procedeele de vaporizare instantanee* sînt cele mai larg folosite. Este necesar, în acest caz, transferul rapid al probei vaporizate în coloană, cu o diluare minimă în gazul purtător (debit destul de mare și volum redus al camerei de injecție), pentru a nu apare distorsiuni ale maximului, care micșorează eficacitatea de separare. Pentru a micșora probabilitatea de descompunere a produșilor termolabili în contact cu oțelul inoxidabil fierbinte, pentru a ușura curățarea injectorului și a reduce volumul mort, se folosesc inserții de sticlă (fig. 2 *a*, *b*). Septumul poate fi o sursă de contaminare a sistemului și de nereproductibilitate, astfel încît calitatea sa este importantă, realizîndu-se din cauciuc siliconic, eventual protejat cu teflon. Utilizarea coloanelor capilare pune probleme deosebite sistemului de intrare (tabelul 1) deoarece :

1) aceste coloane funcționează cu debit mic, astfel încît dacă s-ar folosi sistemul convențional (fig. 2, *a*), lărgirea benzii ar fi inacceptabil de mare ;

2) capacitatea pentru probă este de cca 100 ori mai mică decît la coloanele umplute (ng față de μg component) și injecția reproductibilă a unei probe atît de mici nu este posibilă.

S-au dezvoltat o serie de sisteme speciale de intrare pentru coloane capilare, dintre care au intrat în uzul curent cele indicate în tabelul 1 și fig. 2, *c-e*. Sistemul „cu divizare" (fig. 2, *c*), rezolvă concomitent problemele 1) și 2), prin injecția cu vaporizare instantanee a unei probe normale în flux mare de gaz purtător (20—300 ml/min) urmată de divizarea acesteia la intrarea în coloană. Astfel, în coloană intră numai o fracție din proba inițială și are loc purjarea

*Tabelul 1*

**Modul de introducere a probelor lichide în funcție de tipul coloanei și de scopul separării**

| Tipul de coloană | Diametrul mm | Scopul separării | Capacitate probă per component | Volum maxim de probă | Debit gaz purtător ml/min | Introdus cu | Septum | Modul de intrare |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Umplutură | 3—6 | analitic | 1—100 mg | 1—10 μl | 10—100 | seringa | + | Vaporizare instantanee (fig 2, *a*) |
| | | analitic de proces | ,, | 10—30 μl | ,, | ventil | — | pe coloană cu sau fără vaporizare |
| | | preparativ laborator | cu supra-încărcare | 10—200 μl | ,, | seringa | + | (fig. 2, *b*) |
| | 10—20 | ,, | ,, | 0,05—2ml | 50—300 | pompe piston | + | vaporizare instantanee, eventual cu ventil (fig. 2, *a*) |
| | | | | | | sistem pneumatic | — | contrapresiune, spray rotativ |
| | 20 | preparativ, industrial și semiindustrial | ,, | 1—300 ml | 300 | pompe piston, sistem pneumatic, ventile | — | vaporizare instantanee cu îmbunătățirea transferului termic, preîncălzirea gazului sau vaporizare în cameră separată cu by-pass |
| Microumplutură<br>capilară umplută<br>capilară cu strat subțire | 0,1—1 | analitic | 30—300 ng | 0,2 μl | 5—10 | seringa | + | vaporizare instantanee (fig. 2, *a*) |
| capilară cu film | 0,1—1 | analitic | 1—100 μg | 0,5—1 μl | 0,5—3 | seringa | + | „cu divizare" : vaporizare instantanee, debit mare prin injector, divizarea probei (fig. 2, *c*)<br>„fără divizare" : vaporizare lentă și reconcentrare cu efect de solvent (fig. 2, *d*)<br>„pe coloană" : fără vaporizare prin răcire și efect de solvent (fig. 2, *e*) |

rapidă a injectorului. Este posibilă apariţia unor modificări de compoziţie, care se pot minimaliza alegînd condiţiile de lucru. Tehnica se aplică cu probe nediluate, concentraţii peste 0,01 %. Sistemul „fără divizare'' utilizează acelaşi dispozitiv de intrare, dar coloana este montată sub punctul de divizare (fig. 2, *d*). Problema 2) este rezolvată prin diluţia probei la nivel 1—100 ng/component într-un anumit solvent, iar problema 1) prin reconcentrarea benzii foarte largi de probă în capul coloanei pe baza „efectului de solvent''(fig. 3,*a*). Acesta este un efect de încetinire a deplasării frontului în raport cu spatele zonei de probă, din cauza „barierei'' puse de filmul de lichid temporar gros, provocat de puternica supraîncărcare cu solvent a primei porţiuni a coloanei (fig. 3,*b*). Pentru a favoriza apariţia acestui efect, volumul soluţiei injectate trebuie să fie mare, injecţia să se facă lent, temperatura coloanei să fie în apropierea temperaturii de fierbere a solventului şi să se păstreze un debit mic prin injector, ţinînd închisă purja *1*. Solventul se alege astfel încît componenţii de determinat să elueze după el (altfel apare „efectul invers de solvent''). După 20—60 s, cînd peste 95 % din probă a fost transferată pe coloană, se deschide purja *1* pentru eliminarea rapidă a „cozii'' lente de vapori, şi se acţionează programarea temperaturii pentru începerea analizei. Metoda este avantajoasă pentru componenţi în urme din extracte biologice sau analize în domeniul poluării mediului, în care agentul de extracţie este chiar solventul necesar. Metodele cu şi fără divizare beneficiază de o purjă permanentă a septumului (*2* din fig. 2, *c*, şi *d*), pentru îndepărtarea contaminanţilor, mult mai critici faţă de cantităţile absolute mici de probă utilizate în coloanele capilare. Pentru coloane capilare umplute şi cu strat subţire, avînd capacitate mare pentru probă şi debit destul de mare, se poate aplica metoda „directă'' cu vaporizare instantanee (fig. 2, *a*).

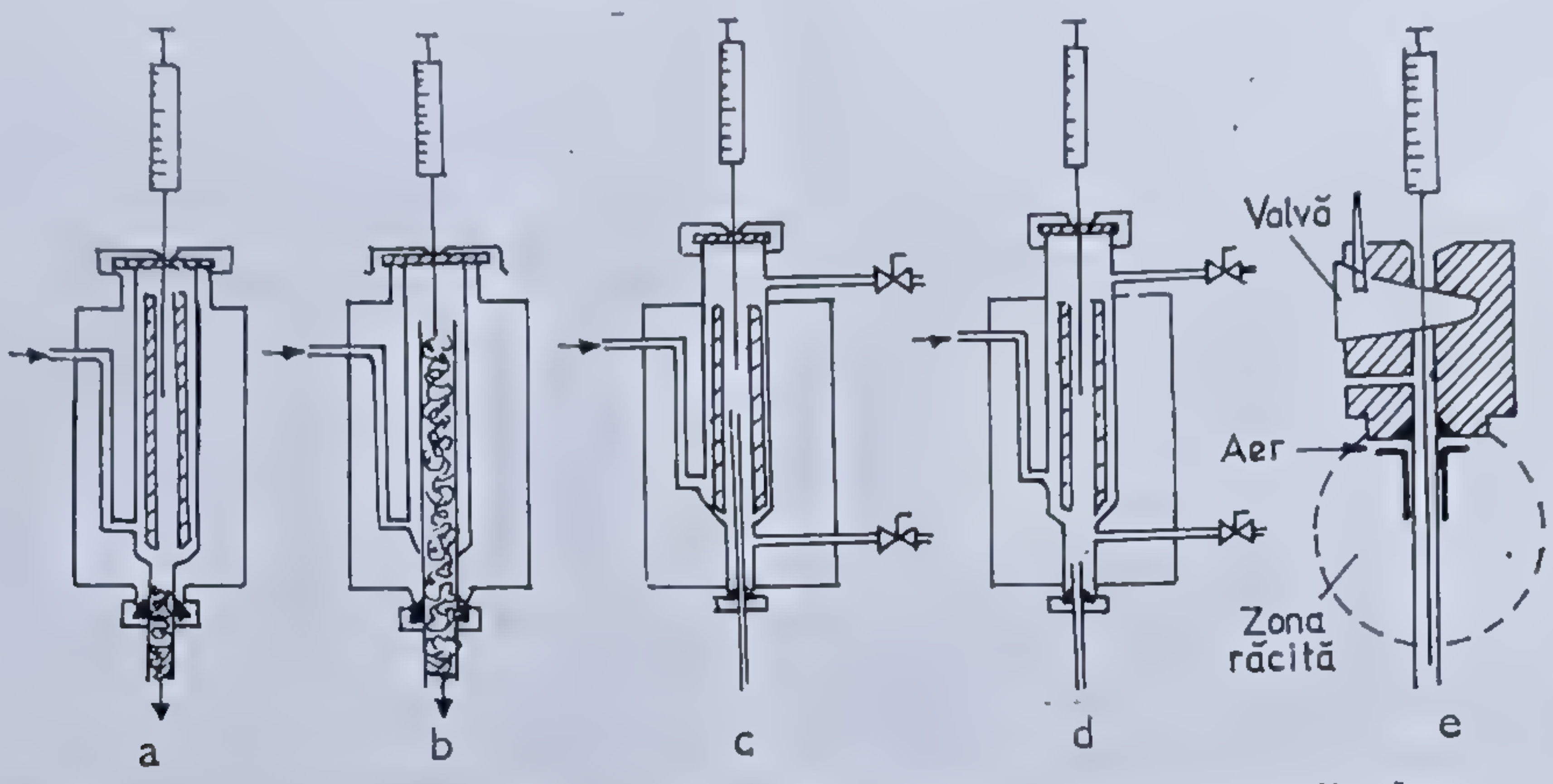
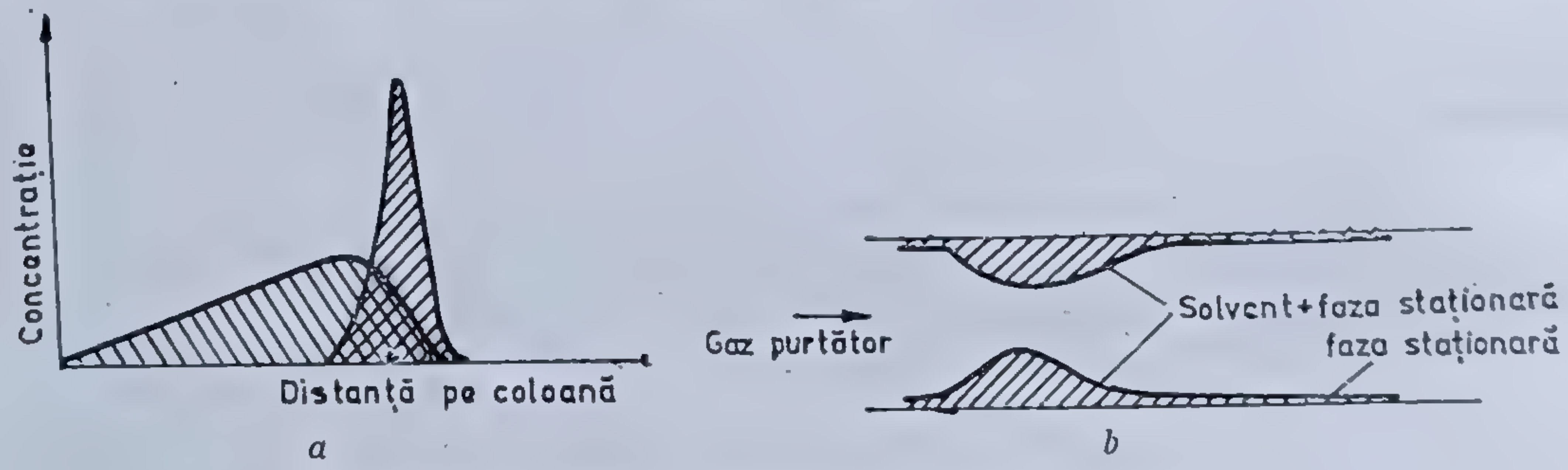


Fig. 2. Sisteme de intrare a probei în coloană pentru cromatografia de gaze.



*a* *b*

Fig. 3. Reconcentrarea probei şi efectul de solvent.

— *Procedee „pe coloană''.* Tehnica introducerii pe coloană, aplicată de mult la coloane umplute pentru substanţe termolabile, şi-a dovedit cel mai bine utilizarea în cazul coloanelor capilare, (fig. 2, *e*). Pentru acest caz, acul trebuie să fie extrem de subţire, ceea ce impune un sistem fără septum, cu valvă tip închis/deschis. Dacă coloana se află la temperatură destul de joasă (25...45°C), nu are loc vaporizarea probei, ci amestecarea ei cu faza staţionară, însoţită de un proces de reconcentrare „la rece'' (fig. 3, *a*), eventual amplificat cu o răcire suplimentară cu aer, şi prin efect de solvent. Lipsa vaporizării permite analiza unor substanţe termolabile şi cu masă moleculară mai mare (de exemplu trigliceride nederivatizate) şi o reproductibilitate superioară.

**Coloana** cromatografică este sediul procesului de separare. Tipul coloanei impune aparatului trăsături caracteristice după cum s-a arătat în tabelul 1 sau invers, aparatura pune limite coloanei. Astfel, lungimea coloanelor umplute este limitată de permeabilitatea lor, respectiv căderea de presiune şi de dimensiunile termostatului. Coloanele capilare, ca urmare a volumului lor redus, a debitului mic, a scăderii lăţimii maximului de la ordinul minutelor la secunde comparativ cu cele umplute, a capacităţii reduse pentru probă, a numărului mare de componenţi separaţi rapid, impun şi următoarele condiţii: menţinerea la minim a volumelor extra-coloană din injector, detector şi conexiuni; reglarea foarte exactă a temperaturii şi a debitului; lipsa fenomenelor de adsorbţie în spaţiile extra-coloană; sisteme de detecţie şi amplificare rapide; utilizarea de calculatoare pentru achiziţia şi prelucrarea datelor; sistem rapid de înregistrare. Montarea coloanei în termostat se face cu ajutorul unor conexiuni cu etanşare pe garnituri metalice, cauciuc siliconic, grafit sau poliimidă, rezistente la temperatură. În cazul analizelor de gaze şi c. de proces, se folosesc frecvent sisteme de comutare a coloanelor, în serie, cu purjare inversă, cu ajutorul unor ventile metalice aflate în termostat, sau a unui sistem fără ventile în traseu, bazat pe un joc de presiuni. Comutarea poate fi acţionată de calculator. Temperatura coloanei este un factor important, atît sub aspectul selectivității, al eficacității, cît și al detecției. Termostatul coloanelor este cu circulație forțată de aer, asigurînd un regim izoterm la o temperatură dată cu precizia de ± 0,1°C. În ultimul timp, introducerea coloanelor capilare de silice topită cu perete foarte subțire a stimulat ridicarea preciziei pînă la ± 0,05°C, ceea ce aduce noi perspective în analiza calitativă și în determinări fizico-chimice. Lucrul în regim programat de temperatură se realizează cu un termostat cu inerție termică scăzută. Parametrii programului se aleg prin încercări succesive. La amestecuri multi-componente și cînd apar grupe de compuși mult distanțate, se folosesc programatoare multiliniare. Programul de temperatură reproductibil este esențial în analiza calitativă. La coloanele largi din cromatografia preparativă, programarea corectă a temperaturii este dificilă, datorită efectului de izolator termic al umpluturii.

**Sistemele de detecție** reprezintă o parte esențială a **c.** de gaze, care asigură relevarea universală (detector ionizare în flacără, detector conductibilitate termică) sau specifică (detectorii cu captură de electroni pentru compuși halogenați, detectorul termoionic pentru compuși cu N sau cu P; detectorul flamfotometric pentru compuși cu S sau cu P etc.). Pentru amestecuri multicomponente de compuși, este adesea necesară utilizarea concomitentă a mai multor detectori în paralel (folosind divizoare de debit la ieșirea din coloană) sau în serie (primul detector-nedestructiv). Detectorii trebuie termostatați, la o temperatură mai mare decît coloana, pentru a se preveni impurificările și dependența semnalului lor de temperatură.

**Calculatorul, integratorul.** În **c.**, un calculator sau integrator cuplat direct la sistemul de detecție-amplificare asigură: achiziția și prelucrarea datelor analitice: timpi de reținere, integrarea ariei, calculul rezultatelor în date de concentrație. Modelele mai noi sînt prevăzute cu memorii și posibilități de programare de uz general care permit toate calculele și prelucrările ulterioare, inclusiv calcule statistice. De asemenea, calculatoarele au preluat și funcțiile de control ale parametrilor de lucru precum și comenzile pe bază de eveniment sau de timp pentru diverse dispozitive: injecție automată, comutare a coloanelor, colectare de fracțiuni etc. Aceasta duce la o mărire apreciabilă a preciziei și vitezei de analiză.

**Înregistratorul** are rolul de a înregistra cromatograma care reprezintă cea mai bună descriere a separării. Se folosesc fie înregistratoare potențiometrice de 1—2,5 mV, cu timp de răspuns pe toată scala de ordinul a 1—2 s, fie un printer-plotter.

**C. preparative.** Un **c.** analitic de laborator poate fi adaptat pentru cromatografie preparativă, utilizînd coloana analitică sau o coloană preparativă cu diametrul pînă la cca 20 mm, cu injecție manuală sau automată (tabelul 1) și colectare de fracții (de la simpla inserare a unei capilare la apariția componentului, pînă la utilizarea de colectoare de fracțiuni). Există și instrumente comerciale dedicate acestui scop. **C.** *de proces* sînt aparate pentru analiza automată a fluxurilor tehnologice din instalațiile industriale, servind ca traductoare primare în sistemul de control și reglare automată. Se disting prin faptul că probele sînt preluate din flux, sînt plasate în instalație și au un regim de lucru continuu. Cînd este necesară numai determinarea unui număr limitat și prefixat de compuși, determinarea trebuie să se înscrie într-un timp limitat, folosindu-se frecvent sisteme de comutare automată a coloanelor (purjare inversă, izolarea fracției de interes). Coloana trebuie să aibă o umplutură foarte stabilă; **c.** de proces sînt proiectate anti-ex și au moduri specifice de automatizare și prelucrare a rezultatelor. Ele ocupă un loc important printre analizoarele automate din industria chimică și petrochimică.

***Interfețe cu alte metode.*** **C.** de gaze se poate cupla, pentru lucrul continuu, cu spectrometrul de masă sau cu spectrometrul de infra-roșu, în scopul obținerii unor informații calitative suplimentare (v. *Cromatografie*). Cuplajul cu **c.** pe strat subțire se face cu un simplu tub, conectat la ieșirea din coloană, prin care componentul este depus pe placă. **C.** *de gaze cuplat cu spectrometrul de masă* reprezintă unul din cele mai eficace mijloace de identificare. Componenții separați în efluentul coloanei aflat la presiunea atmosferică sînt admiși în sursa de ioni a spectrometrului de masă aflată la $10^{-4}$—$10^{-7}$ Torr. Interfața trebuie să asigure cuplarea celor două instrumente, fără a le perturba rezoluția condiționată de valorile indicate ale presiunii și fără efecte de adsorbție sau descompunere termică sau catalitică. Coloanele umplute se conectează de obicei la spectrometru prin intermediul unui divizor de debit care permite ca numai o mică fracție să intre în interfața prevăzută cu un separator molecular. Acesta îndepărtează selectiv gazul purtător, reduce presiunea și concentrează substanța de analizat prin: efuziune (trecerea preferențială sub vid a gazului purtător prin porii unei frite); trecerea printr-o membrană de silicon a componentului organic sau, folosind principiul jetului molecular (difuzarea laterală și pompare preferențială a gazului purtător în timp ce fluxul de molecule organice grele trece spre sursa de ioni). Coloanele capilare care au un debit mic de gaz purtător la ieșire pot fi cuplate direct la spectrometrul de masă, prin conexiune etanșă la vid, sau cel mai avantajos prin sistemul ,,divizare deschisă'' (incintă încălzită prin care trece gazul purtător în care este introdus capătul coloanei capilare și o capilară scurtă Pt/Ir sau sticlă, care duce spre sursa de ioni).

### C. *DE LICHIDE*

Schema de principiu a unui **c.** de lichide, este prezentată în fig. 4.

**Faza mobilă** (eluentul) în cromatografia de lichide constă din unul sau mai mulți solvenți organici sau apoși sau soluții. Concentrația amestecului de solvenți sau a soluțiilor poate fi modificată în timp cu ajutorul dispozitivelor cu gradient. Natura și compoziția fazei mobile sînt deosebit de importante în separare. Faza mobilă trebuie să fie compatibilă cu detectorul și să nu atace instrumentul (coroziune, atac septumuri și componente plastice, precipitări săruri pe traseu). Rezervoarele de solvenți construite din sticlă, material plastic sau oțel inoxidabil, servesc concomitent și ca dispozitive de degazare ale acestora. Degazarea este importantă în **c.** de lichide de înaltă presiune, în special pentru evitarea formării de bule în detector și pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat. Dacă detectorul se menține la o presiune de cel puțin 2 atm cu ajutorul unei restricții capilare, nu mai este necesară degazarea. Ea se realizează printr-o aplicare scurtă de vid deasupra solventului sub agitare magnetică. Tuburile necesare pentru conexiuni pe traseul fazei mobile sînt din oțel, teflon, material plastic, iar traseul probei trebuie să aibă un volum cît mai mic. Pe traseul de aducțiune pînă la coloană sînt prevăzute și filtre cu frită pentru reținerea impurităților mecanice. Racordurile, de volum mic și rezistente la presiune, sînt înfiletate cu garnituri de etanșare din materiale speciale. Faza mobilă trebuie forțată prin coloană cu un debit constant, de ordinul ml/min (viteză liniară de pînă la cca 10 cm/s), care, din cauza permeabilității reduse a coloanei umplute cu particule de diametru mic (40 pînă la 3 μm), se realizează cu presiuni mari (30—480 atm) cu ajutorul unei pompe. Debitul constant este necesar pentru reproductibilitatea mărimilor de reținere folosite în analiza calitativă și pentru o bună analiză cantitativă, deoarece detectorii folosiți curent (detector ultra-violet și refractometric) sînt sensibili la concentrație, deci au un semnal dependent de debit. Dacă aparatul conține un dispozitiv cu gradient, în cromatograf vor funcționa mai multe pompe, în general de tipuri diferite. Drept criterii în alegerea pompei, servesc presiunea și debitul maxim, compatibilitatea cu solvenții folosiți, posibilitățile de alimentare (continuă sau discretă) cu fază mobilă, volumul pompei etc. Există două tipuri de

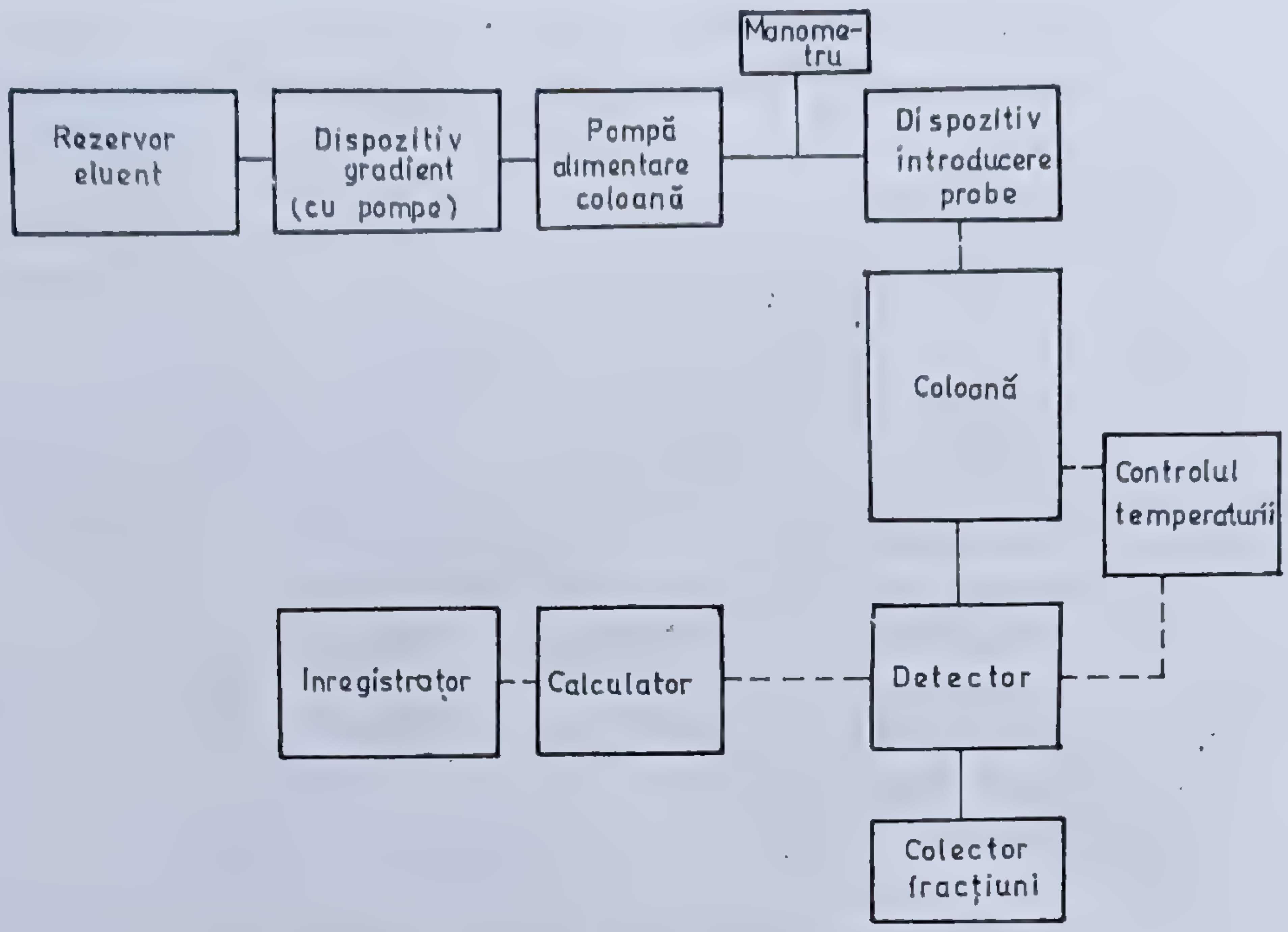

Manometru
Rezervor eluent
Dispozitiv gradient (cu pompe)
Pompă alimentare coloană
Dispozitiv introducere probe
Coloană
Controlul temperaturii
Inregistrator
Calculator
Detector
Colector fracțiuni

Fig. 4. Schema bloc a unui cromatograf de lichide.

pompe: 1) cu presiune constantă, în care debitul se poate modifica prin variația presiunii și care se folosesc atunci cînd se păstrează constante viscozitatea (compoziția și temperatura) fazei mobile și permeabilitatea coloanei; 2) cu debit constant în care debitul se menține chiar dacă are loc o modificare a compoziției sau a temperaturii fazei mobile. Aceste pompe sînt prevăzute cu supape de siguranță contra șocurilor de presiune provocate de o înfundare întîmplătoare a traseului. Se folosesc pompe cu piston cu deplasare continuă în care debitul este variat prin viteza motorului sau pompe aspiro-respingătoare cu piston sau diafragmă unde debitul este variat prin ajustarea cursei maxime a pistonului. Pentru alimentarea cu fază mobilă a coloanei la eluția cu gradient sînt adecvate numai pompele cu debit constant. Pompele aspiro-respingătoare dau un flux pulsatoriu care trebuie atenuat cu amortizoare de puls, de exemplu restricții capilare. *Dispozitivele de eluție cu gradient* (programarea solventului) pot realiza gradiente de concentrație liniare, concave, convexe, combinate (exponențiale sau parabolice), continue sau discontinue (fig. 5). Acestea se pot obține în diverse moduri.

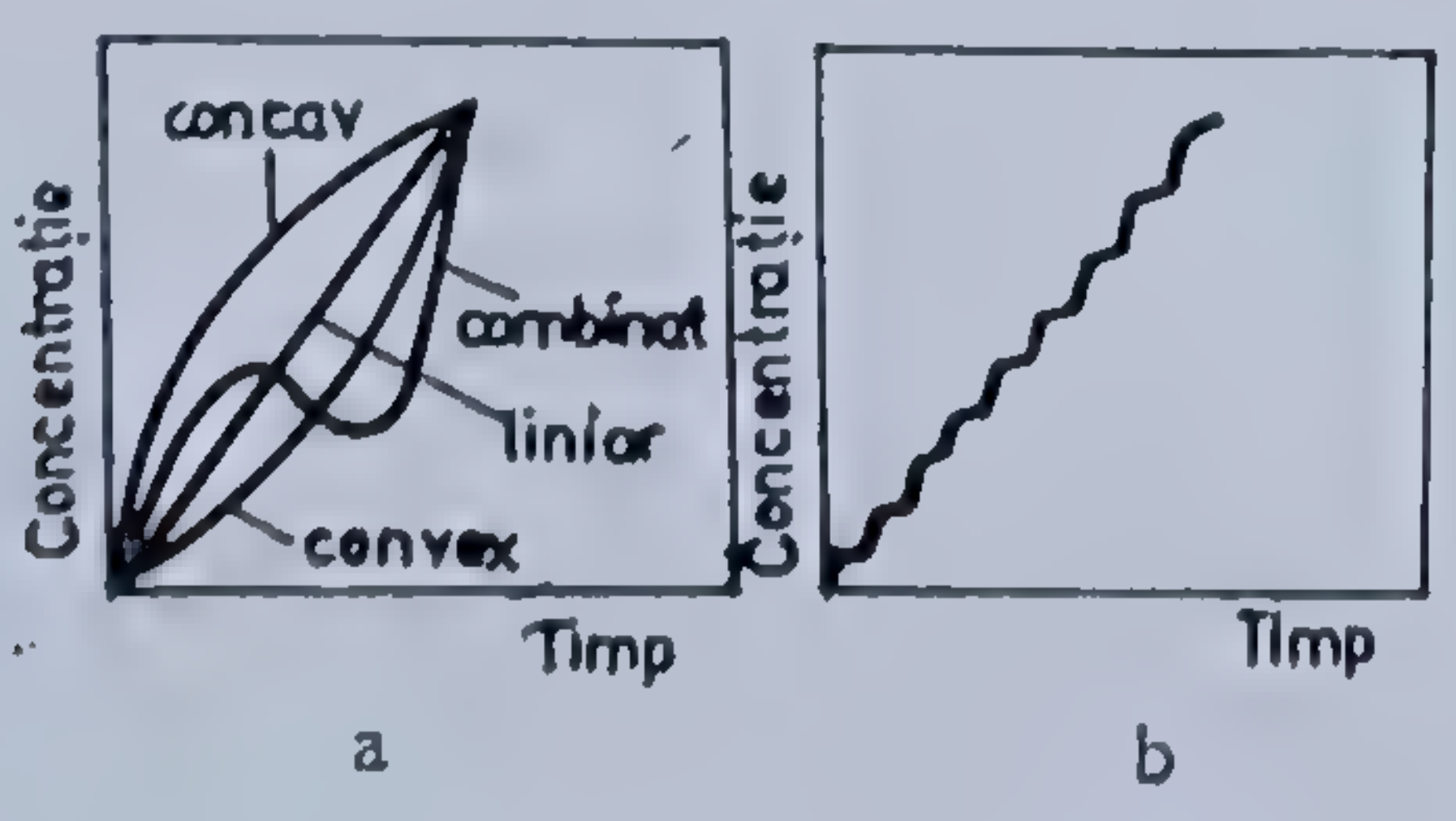


Fig. 5. Gradienți de concentrație: *a* — gradienți continui; *b* — gradienți în trepte.

Profilul exponențial se obține de exemplu prin conectarea verticală a două rezervoare cu solvenți diferiți, dintre care unul servește drept cameră de amestecare. Profilul parabolic se obține printr-o conectare orizontală a celor două rezervoare. În aparatele comerciale gradientele se pot realiza prin intermediul unei camere de amestecare (fig. 6) sau prin amestecarea a două fluxuri în proporții variabile (fig. 7). În primul caz profilul de concentrație se poate modifica variind raportul debitelor prin pompa de gradient și pompa de alimentare în coloană, iar în al doilea caz, debitul total de eluent se menține constant și gradientul se obține modificînd electronic după un program, raportul debitelor celor două fluxuri. La sfîrșitul programului coloana trebuie adusă în stare inițială, fie aplicînd gradient invers, fie spălînd cu solventul respectiv. Este posibilă și aplicarea unui gradient de temperatură sau debit, metodă mai puțin obișnuită. Debitul se măsoară cu un debitmetru cu bulă de gaz în tub orizontal, cronometrînd durata parcurgerii intervalului între două repere sau colectînd volumul

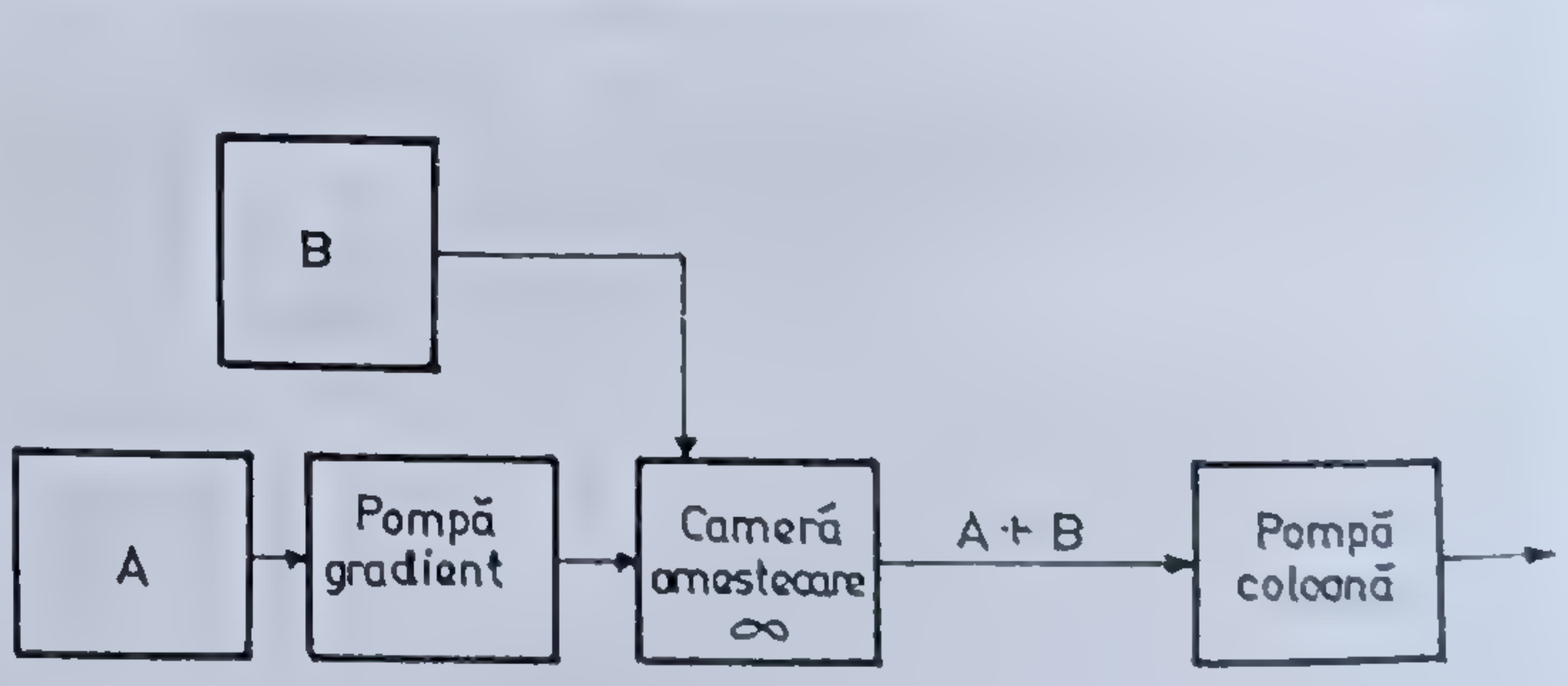

B
A
Pompă gradient
Cameră amestecare
∞
A + B
Pompă coloană

Fig. 6. Dispozitiv de realizare a gradientului de solvent cu cameră de amestecare.

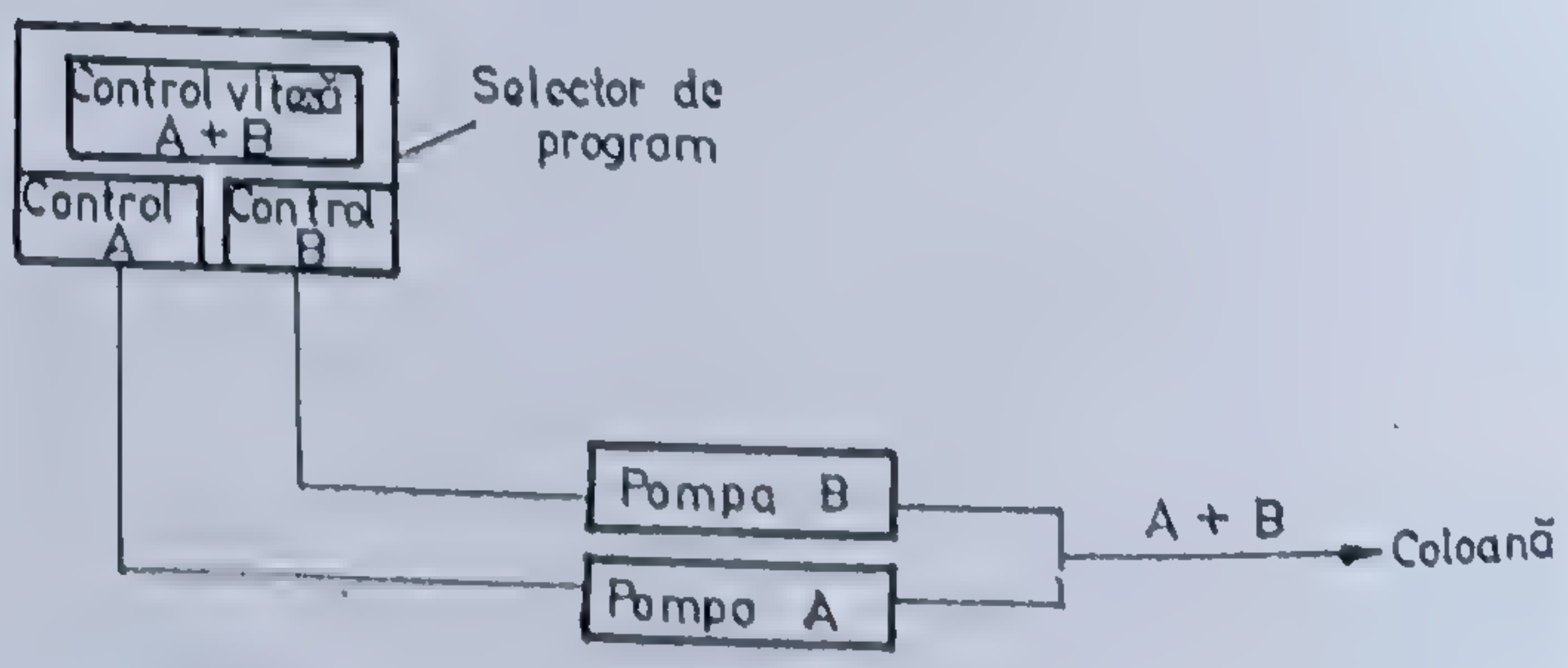

Control viteză A + B
Selector de program
Control A
Control B
Pompa B
Pompa A
A + B
Coloană

Fig. 7. Dispozitiv de realizare a gradientului de solvent prin amestecarea a două fluxuri.

de fază mobilă eluat din coloană într-un timp dat. Presiunea se măsoară la intrarea în coloană cu manometre tip Bourdon sau traductoare de presiune.

**Introducerea probei** se face foarte aproape de umplutură pentru a evita volumul mort. Introducerea se poate realiza în flux continuu cu seringa (pe domeniul 0,1—50 μl) printr-un septum (presiune maximă 70 atm) ; prin două septumuri uşor distanţate (presiunea maximă 200 atm) ori, pentru probe, peste 10 μl, cu *ventil rotativ* sau *glisant* (pînă la cca 350 atm). Cum introducerea la presiuni peste 170—200 atm cu aceste dispozitive implică o serie de dificultăţi, există alternativa introducerii probei cu seringa ,,cu oprirea fluxului'', prin intermediul unui ventil închis/deschis, fără septum, ceea ce nu afectează prea mult lărgirea benzilor.

**Coloana**, unde are loc separarea propriu-zisă, are un rol dominant. Cromatografia de lichide de înaltă performanţă, ca urmare a utilizării microparticulelor şi suporţilor peliculari, pune instrumentului condiţii severe sub aspectul efectelor de lărgire extra-coloană, astfel încît se impun păstrate minime volumele conexiunilor, opritoarelor, detectorilor etc. De asemenea, sistemele de detecţie şi înregistrare trebuie să funcţioneze rapid şi fără distorsionări. Condiţiile sînt cu atît mai severe în cromatografia de lichide pe microcoloane şi coloane capilare, unde volumul detectorului trebuie redus la sub 1 μl, debitele de ordinul μl/h, iar proba sub 1 μl. Adesea trebuie aplicate efecte de reconcentrare în capul coloanei ca cele prezentate la coloane capilare în c. de gaze. Coloanele sînt de obicei drepte, construite din oţel inoxidabil sau din sticlă groasă (la presiuni sub 70 atm) şi se află fie la : temperatura camerei, fie termostatate cu o manta conectată la un ultratermostat sau în termostat cu circulaţie forţată de aer. Coloanele pot fi cuplate în diverse scheme, fie inseriate cum se întîmplă curent în cromatografia de excluziune, fie prin intermediul unui ventil pentru separări multidimensionale. Schemele de comutare pot fi simplificate faţă de c. de gaze, în sensul că este suficientă păstrarea unei fracţii izolate în repaus pe diverse coloane, urmată de introducerea lor pe rînd în circuitul detectorului, deoarece nu are loc dispersia prea accentuată în faza mobilă lichidă. Pentru diverse situaţii, în special în cromatografia prin schimbători de ioni sau la utilizarea detectorului refractometric în cromatografia cu gradient, este necesară o coloană de referinţă operată în aceleaşi condiţii ca şi cea analitică. În cromatografia lichid-lichid se folosesc precoloane pentru saturarea fazei mobile cu fază staţionară.

**Detectorii** pentru c. de lichide sînt de obicei mai puţin sensibili decît în c. de gaze. Este necesar însă să aibă volum mort minim (10—50 μl). Cei mai utilizaţi în practică sînt : detectorul în ultraviolet, considerat specific, şi detectorul refractometric, considerat universal. Detectorul refractometric trebuie termostatat riguros.

**Calculator, înregistrator** v. c. de gaze.

**Colectoarele de fracţiuni**, care în cromatografia de lichide pe coloana clasică erau folosite pentru detecţie, identificarea şi analiza semi-cantitativă, se păstrează în cromatografia de lichide modernă analitică, deoarece permit utilizarea a diverse metode fizice şi chimice pentru identificarea suplimentară. De asemenea, se utilizează în cromatografia de lichide preparativă. Ele pot funcţiona : cu timp constant, cu volum constant, gravimetric, cu numărare de picături, comandă pe bază de eveniment prin detector şi calculator. Se produce o mare varietate de c. de lichide : analitice, folosind coloane cu un diametru pînă la 10 mm, *preparative*, cu diametrul coloanei pînă la cca 6 cm şi dotate cu accesorii de introducere a probei şi de colectare de fracţiuni adecvate, *simple, manuale*, cu un număr mic de posibilităţi, sau *complexe, automatizate*, de *presiune joasă şi medie* sau de *presiune ridicată, universale*, compatibile cu multe dintre metodele cromatografiei de lichide sau *specifice*. Dintre acestea menţionăm c. *de gel* (de excluziune), cu detector refractometric sau ultraviolet, cu termostatarea coloanei pînă la 150°C şi cu posibilităţi de recirculare şi colectare de fracţiuni ; *analizoarele de aminoacizi*, pentru separarea prin schimb ionic a aminoacizilor, cu detector spectrofotometru în vizibil pe baza reacţiei cu ninhidrina (λ = 440 şi 570 nm), iar în ultimul timp şi cu detector în ultraviolet (λ = 260 şi 270 nm), aplicabil şi pentru nucleotide, peptide. Se produc c. *de lichide pentru microcoloane*, care permit ridicarea sensibilităţii analitice de 50—100 ori, economie de solvenţi şi umplutură de 50—100 ori, înaltă eficienţă (500 000—1 000 000 de talere), viteză mare de analiză ; debitele mici de μl/min, permit cuplarea directă cu spectrometrul de masă.
C. *de lichide de proces* încă nu au intrat în uzul curent.

*Bibl.:* Leibnitz, E., Struppe, H.G., (edit.) *Handbuch der Gas Chromatographie*, Akademische Verlaggesselschaft, Leipzig, 1966 ; Krugers, J., (edit.), *Instrumentation in Gas Chromatography*, Centrex Publishing Co., Eindhoven, 1968 ; Walker, J. Q., Jackson, M. T., Maynard, J. B., *Chromatographic Sistems Maintenance and Troubleshooting*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977 ; Necula, N., Mincu, A., Marinoiu, V., *Cromatografe de proces*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1980.

**CROMATOGRAFIE**, grup de metode de separare a componentelor unei probe, bazate pe distribuţia lor diferită între două faze : una *staţionară* şi alta *mobilă*. Distribuţia diferită între faze imprimă în final deplasarea cu viteze diferite a componentelor purtate de faza mobilă de-a lungul fazei staţionare, fapt care realizează separarea acestora. Denumirea de c. (provine din limba greacă unde înseamnă ,,scriere în culori'') este datorată primelor separări efectuate de Ţvet la începutul secolului, care, trecînd o soluţie de pigmenţi vegetali printr-o coloană umplută cu alumină, a observat formarea de inele colorate. C. a cunoscut apoi în decursul timpului o dezvoltare şi o diversificare continuă, devenind azi indispensabilă practic tuturor laboratoarelor din domeniul chimiei, biochimiei şi altor domenii înrudite. Faza staţionară poate fi un solid, un lichid suportat pe un solid, sau un gel. şi ea poate umple o coloană, poate fi întinsă ca un strat sau ca un film. Termenul de ,,pat cromatografic'' este utilizat ca un termen general care se referă la forma în care faza staţionară este utilizată.
*Faza mobilă* poate fi un gaz sau un lichid. Operaţia care se realizează cu ajutorul fazei mobile, deplasarea componentelor de-a lungul fazei staţionare printr-o coloană închisă (v. *Coloană cromatografică*) şi respectiv scoaterea acestor componente din coloană, poartă de regulă denumirea de *eluare* sau *eluţie*. În acest caz, faza mobilă mai este numită *eluent*, iar porţiunea de eluent care conţine o componentă separată şi care a părăsit coloana este numită *eluat*. Operaţia de deplasare a componentei de-a lungul fazei staţionare în cazul coloanelor deschise (c. pe hîrtie şi c. pe strat subţire) poartă denumirea de *developare*, iar faza mobilă, *developant*. Proba de analizat care conţine componentele ce urmează să fie separate se introduce la capătul coloanei cromatografice, închise sau deschise, sub forma unei *benzi* sau a unei *zone* înguste. În cazul coloanelor deschise locul introducerii probei reprezintă *linia de start*. După introducerea probei, faza mobilă poartă de-a lungul coloanei cromatografice componentele amestecului, realizînd echilibre de repartiţie succesive ale acestor componente între faza mobilă şi faza staţionară. Echilibrele de repartiţie sînt caracterizate de constanta de repartiţie a fiecăreia din componente, $K_R$, care reprezintă raportul dintre concentraţiile speciei respective A într-o formă singulară definită, în cele două faze :

$$K_R = \frac{[A]_{FS}}{[A]_{FM}} \tag{1}$$

Separarea a două componente A şi B se realizează dacă $(K_R)_A \neq (K_R)_B$. Eluarea din coloana cromatografică a fiecărei componente separată reprezentată grafic sub forma: concentraţia eluentului sau a oricărei mărimi utilizată ca măsură a concentraţiei eluentului (de exemplu răspuns al unui detector) în funcţie de timp sau de volumul de afluent, constituie *cromatograma* (fig. 1). Dacă proba de analizat conţine mai multe componente (A — D), care s-au separat pe coloana cromatografică, cromatograma are forma prezentată în fig. 2. În c. pe hîrtie sau pe strat subţire, deoarece componentele separate nu părăsesc în final faza staţionară, cromatograma este reprezentată prin zone ale compuşilor separaţi, dispuse pe suprafaţa fazei staţionare (fig. 3). Raportul dintre distanţa ($h_z$) parcursă *de către centrul unei zone* şi distanţa ($h_f$) parcursă de faza mobilă (linia de front), ambele măsurate de la linia de strat, reprezintă valoarea $R_f$. Indiferent de tipul coloanei, benzile cromatografice iniţial înguste se lărgesc în timpul migrării. Evitarea interferenţei benzilor implică condiţii experimentale riguroase.

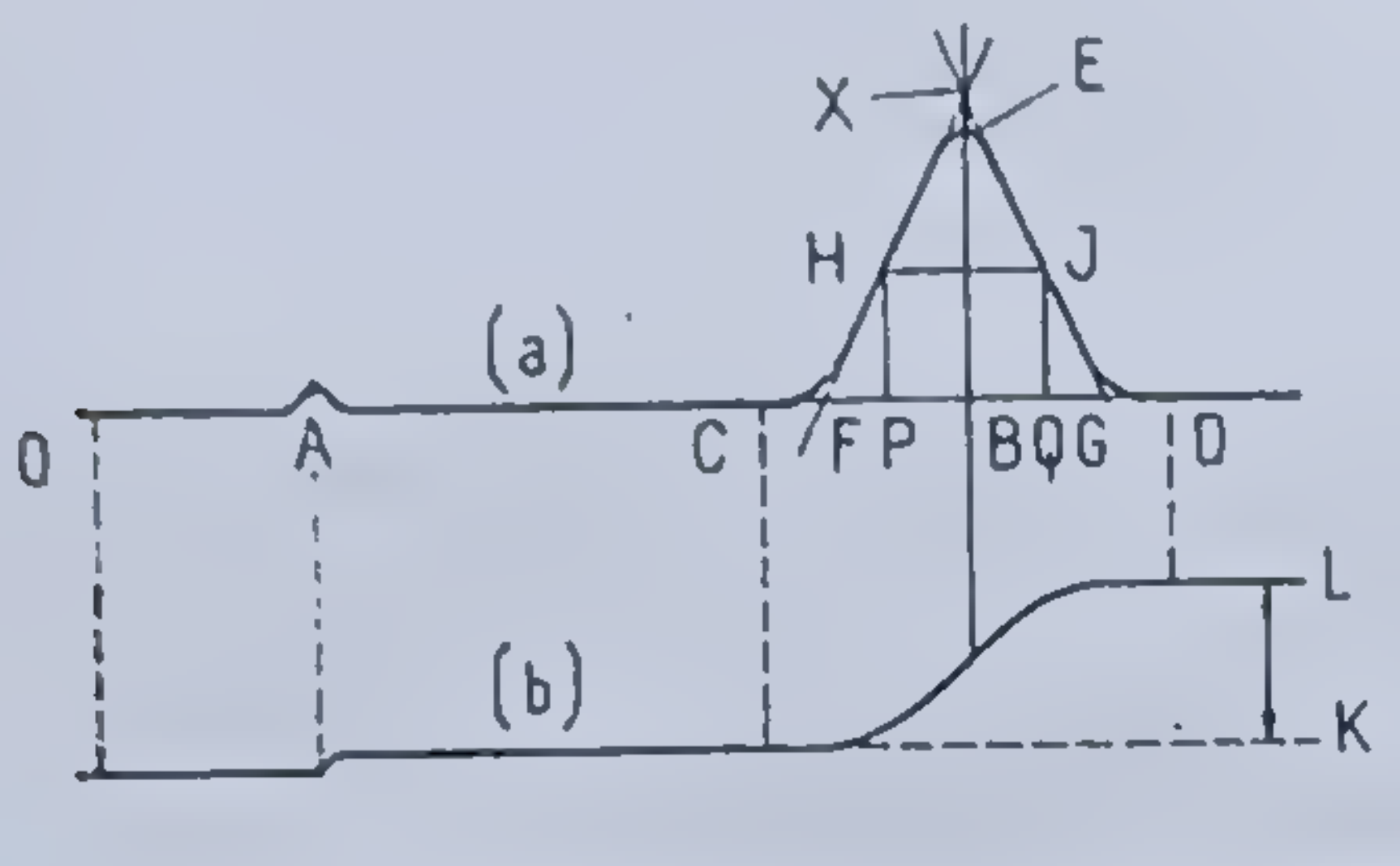


Fig. 1. Forma idealizată a cromatogramei unei componente: *a* — cu detector diferenţial; *b* — cu detector integral.

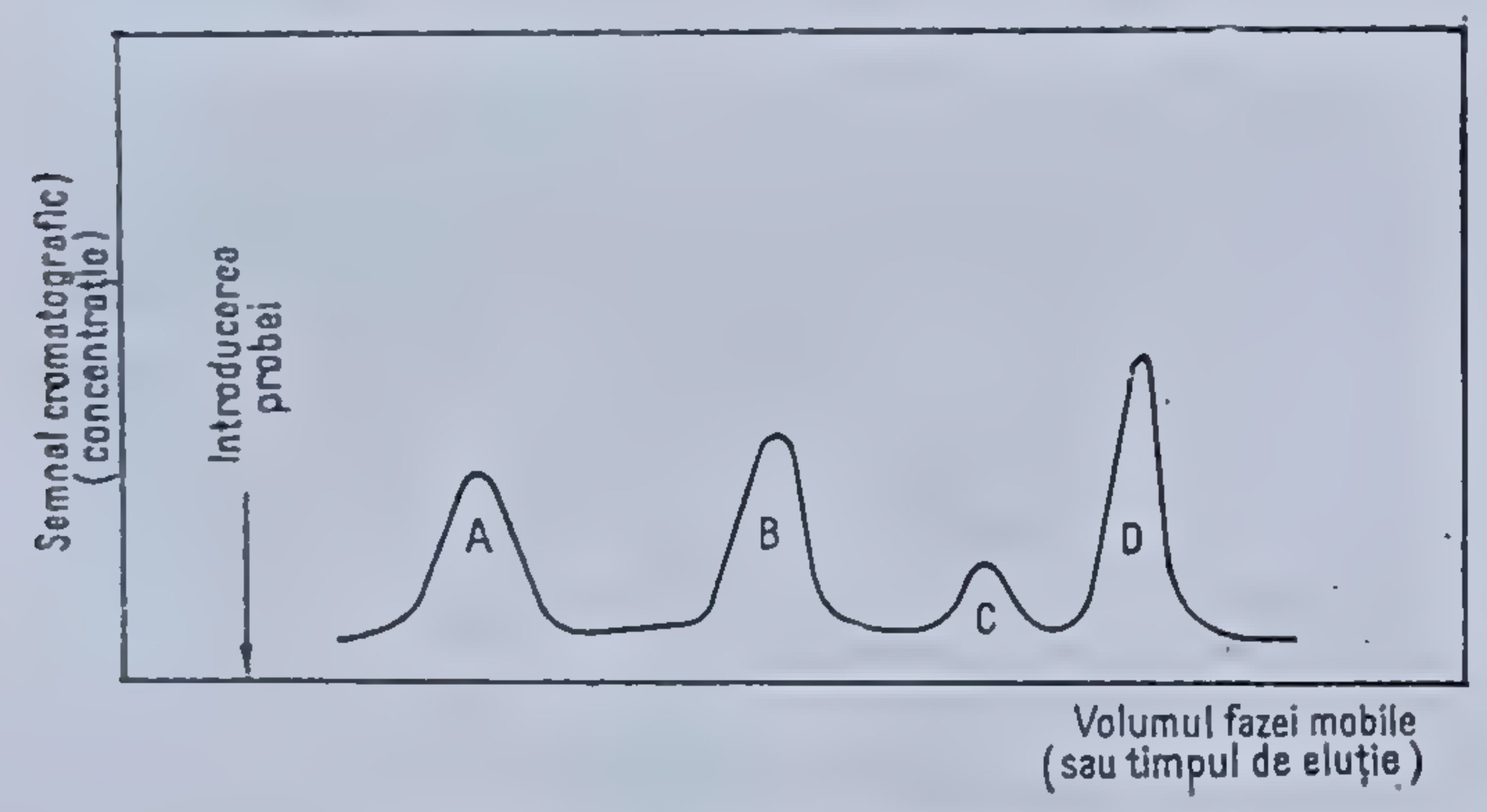


Fig. 2. Forma cromatogramei (cu detector diferenţial) la separarea componentelor A, B, C şi D.

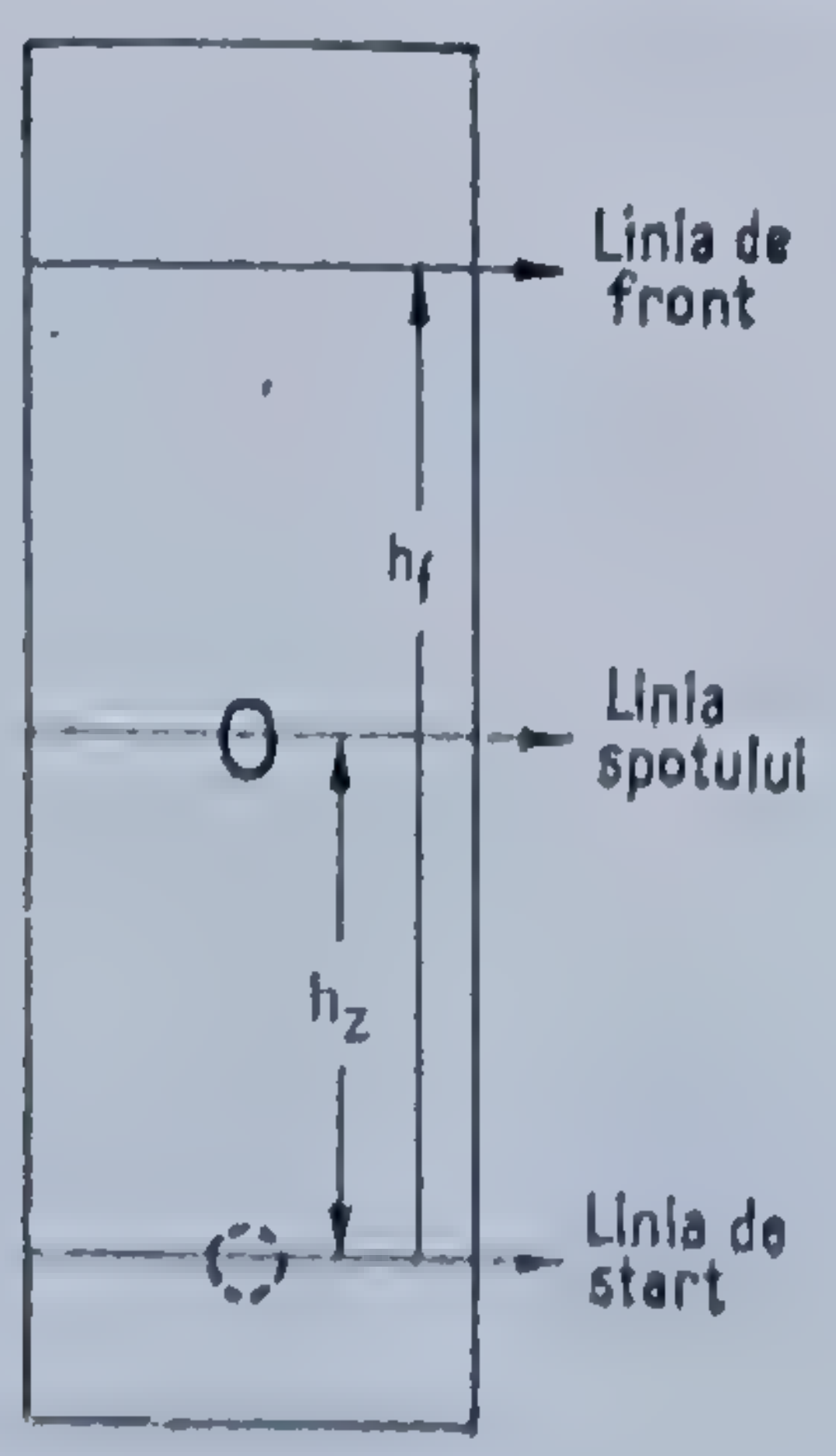


Fig. 3. Cromatograma în cromatografia pe hîrtie sau pe strat subţire.

**Clasificarea metodelor cromatografice**

a) *Din punct de vedere al naturii fazei mobile şi al fazei staţionare*, metodele cromatografice se împart în (primul cuvînt reprezintă faza mobilă, iar cel de al doilea cuvînt reprezintă faza staţionară):

c. *de gaze* (CG);
c. *gaz-lichid* (CGL);
c. *gaz-solid* (CGS);
c. *de lichide* (CL):
  c. *lichid-lichid* (CLL)
  c. *lichid-solid* (CLS)
  c. *lichid-gel* (CLG)

În CG, diferenţierea între CGL şi CGS poate fi în oarecare măsură obscură, deoarece lichidele sînt utilizate pentru a modifica fazele staţionare şi de asemenea suporturile solide ale fazelor staţionare afectează procesele cromatografice.

b) *Din punct de vedere al mecanismelor*, se disting:

c. *de adsorbţie* — bazată în special pe diferenţa de adsorbţie a componentelor de separat faţă de suprafaţa unui solid activ;

c. *de repartiţie* — bazată în special pe diferenţa dintre solubilităţile componentelor în faza staţionară lichidă (în CG), sau pe diferenţele dintre solubilităţile componentelor în faza mobilă şi în faza staţionară (în CL);

c. *de schimb ionic* — bazată în special pe diferenţa între afinităţile de schimb ionic ale componentelor între cele două faze;

c. *de permeaţie* — bazată în special pe efecte de excluziune, ca de exemplu în cazul diferenţelor dintre dimensiunile şi forma moleculelor (pe site moleculare) sau al diferenţelor între sarcina speciilor componente (c. *de excluziune ionică*). Termenul de c. *de permeaţie prin gel* este larg utilizat pentru cazul utilizării ca fază staţionară a unui gel umflat. Termenul de *filtrare pe gel* nu este recomandat. Sînt posibile şi alte mecanisme, ca de exemplu: schimb de liganzi, formare de complecşi prin transfer de sarcină, adsorbţie bio-specifică (c. de afinitate), ca în cazul formării complecşilor enzimă-substrat sau antigen-anticorp. De multe ori procesul cromatografic implică mai multe mecanisme, adoptîndu-se în clasificare denumirea după mecanismul predominant.

c) *Din punct de vedere al tehnicilor utilizate*. Toate tipurile de c. pot fi clasificate în funcţie de natura fazelor (paragraful a) sau în funcţie de mecanismul predominant (paragraful b), dar este obişnuită şi următoarea clasificare în funcţie de tehnica utilizată:

c. *pe coloană închisă*, cu umplutură (CC);
c. *în tub deschis* (o coloană de obicei de dimensiuni capilare pe al cărei perete, un lichid sau un solid activ suportat joacă rol de fază staţionară);
c. *pe hîrtie* (CH);
c. *pe strat subţire* (CSS) (strat de adsorbent întins pe un suport, de obicei o placă de sticlă);
c. *pe filament*.

d) *Din punct de vedere al metodelor de operare* se disting:

c. *frontală* — procedeu de separare cromatografică în care proba (lichid sau gaz) este introdusă continuu în patul cromatografic;

c. *de eluţie* — procedeu de separare cromatografică în care eluentul este trecut de-a lungul patului cromatografic după aplicarea probei;

c. *de deplasare* — procedeu de eluţie, în care eluentul conţine un compus reţinut mai eficient decît componentele probei pe faza staţionară.

e) O serie de tehnici speciale sînt utilizate, de asemenea, conducînd la procedee cromatografice mai complexe, ca de exemplu:

c. *la temperatură programată* — procedeu în care temperatura coloanei cromatografice este schimbată în mod sistematic în timpul unei părţi a duratei separării;
c. *în flux programat* — procedeu în care viteza de curgere a fazei mobile este schimbată sistematic în timpul unei părţi a duratei separării;
c. *bidimensională* — procedeu aplicat în CH şi în CSS, în care componentele sînt supuse migrării mai întîi într-o direcţie şi ulterior într-o altă direcţie, în unghi drept cu prima. Cele două developări se realizează în general cu developanţi diferiţi. În privinţa tehnicilor de eluţie, de asemenea, sînt utilizate o serie de variante mai complexe, ca de exemplu:
*eluţia selectivă* — procedeu în care este utilizat un eluent specific, ca de exemplu un agent complexant, care formează complecşi stabili nesorbabili cu una sau cu un grup de componente din proba de separat şi care afectează în mod neglijabil celelalte componente;
*eluţia succesivă* (*pas cu pas*) — procedeu în care doi sau mai mulţi eluenţi cu compoziţii diferite sînt utilizaţi succesiv pentru eluarea componentelor dintr-un pat cromatografic;
*eluţie cu gradient* — procedeu în care compoziţia eluentului este schimbată în mod continuu în timpul eluării.
Cromatograma sau o parte a cromatogramei obţinută cînd este utilizată o tehnică de eluţie este denumită şi *curbă de eluţie*.
f) *Din punct de vedere al scopului separării componentelor din probă*, metodele cromatografice se pot împărţi în c. *analitică* şi c. *preparativă*.

**Mărimi care caracterizează procesul de separare cromatografică.** Eluentul, trecînd prin dispozitivul de introducere a probei, preia proba de analizat, introducînd-o în coloana cromatografică care este sediul procesului de separare cromatografică. Datorită interacţiunilor care se stabilesc între fiecare componentă din probă şi faza staţionară din coloană, aceste componente vor avea viteze de deplasare mai mici decît viteza eluentului. În funcţie deci de diferenţele dintre constantele lor de repartiţie între cele două faze, componentele probei vor avea viteze diferite de migrare, fapt care asigură separarea lor. Fiecare componentă petrece deci un timp diferit în coloana cromatografică, numit *timp de reţinere*, $t_R$, şi el reprezintă timpul scurs din momentul preluării probei de către eluent pînă la apariţia maximului datorat unei componente pe cromatogramă. Timpul de reţinere se compune din suma:

$$t_R = t_M + t'_R \tag{1}$$

în care $t_M$ şi $t'_R$ reprezintă fracţiuni din $t_R$, în care componenta se găseşte în faza mobilă şi, respectiv în faza staţionară; $t'_R$ mai este denumit *timp de reţinere ajustat*, sau *timp de sorbţie*, iar $t_M$, *timp de desorbţie*. Notînd cu $R$ fracţiunea dintr-o componentă aflată în faza mobilă şi cu $1-R$ restul din cantitatea de componentă care se găseşte în faza staţionară, la echilibru se poate scrie:

$$\frac{R}{1-R} = \frac{C_M \cdot V_M}{C_S \cdot V_S} \tag{2}$$

în care $C_M$ şi $C_S$ sînt concentraţia componentei considerate în faza mobilă şi, respectiv, în faza staţionară, iar $V_M$ şi $V_S$ volumele acestor faze. Notînd cu $\alpha = \frac{C_S}{C_m}$ şi cu $K = \alpha \frac{V_S}{V_M}$, relaţia (2) devine:

$$R = \frac{1}{1 + K} \tag{3}$$

Mărimea $K$ reprezintă *factorul de capacitate*. Deoarece $R$ mai poate fi exprimat şi prin:

$$R = \frac{t'_R}{t_M + t'_R} \tag{4}$$

avînd şi semnificaţia unei *viteze relative* de migrare prin coloană a componentei considerate, rezultă că, dintr-un amestec, fiecare componentă va ieşi din coloană cu o viteză proprie. Se poate scrie:

$$R = \frac{v_z}{v_M} \text{ sau } v_z = R \cdot v_M \tag{5}$$

în care $v_Z$ şi $v_M$ sînt *viteza medie a zonei* şi, respectiv, *viteza medie a eluentului*. În cazul unei determinări, în general $v_M$ şi $V_M$ se menţin constante, condiţii în care viteza relativă a zonei poate lua valori între $0 \leqslant R \leqslant 1$, deoarece $R$ este funcţie de $K$, iar $K$ este funcţie de $\alpha$. Cînd $R = 1$, din (5) rezultă că $v_z = v_M$ şi deci componenta nu interacţionează cu faza staţionară. Cînd $R = 0$ şi $v_z = 0$ şi deci zona componentei este imobilă. Componentele unui amestec de separat vor ieşi deci din coloana cromatografică la timpi diferiţi, după care vor fi introduse de eluent în detector, al cărui semnal de ieşire este proporţional cu concentraţia componentelor în eluent. Se obţine astfel cromatograma, care pentru o singură componentă are alura din fig. 1. Viteza zonei componentei ($v_z$) şi viteza eluentului ($v_M$) pot fi exprimate prin:

$$v_z = \frac{l}{t_R} \text{ şi } v_M = \frac{l}{t_M} \tag{6}$$

în care $l$ reprezintă lungimea coloanei. Ţinînd seama de (5) se poate scrie:

$$R = \frac{t_M}{t_R} \tag{7}$$

Notînd cu $W$, debitul de eluent, mărimile $t_R$ şi $t_M$ se mai pot exprima prin:

$$t_R = \frac{V_R}{W} \text{ şi } t_M = \frac{V_M}{W}, \tag{8}$$

iar din relaţia (7) rezultă:

$$V_R = \frac{V_M}{R} \tag{9}$$

$V_R$, *volumul de reţinere* sau *de retenţie*, reprezentînd volumul de eluent (sau gaz purtător) intrat în coloană din momentul injectării probei pînă la obţinerea maximului vîrfului pentru componenta considerată (OB pe fig. 1). Ţinînd seama de relaţia (3), $V_R$ se poate exprima şi prin:

$$V_R = V_M(1 + K), \tag{10}$$

sau din (7), în mod asemănător,

$$t_R = t_M(1 + K) \tag{11}$$

Ţinînd seama apoi că $K = \alpha \frac{V_S}{V_M}$, rezultă:

$$V_R = V_M\left(1 + \alpha \frac{V_S}{V_M}\right) = V_M + \alpha V_S \tag{12}$$

şi :

$$V_R - V_M = \alpha V_S = V'_R \tag{13}$$

în care $V'_R$ reprezintă *volumul de reţinere ajustat.*
Pentru cazul cromatografiei pe coloană deschisă (de exemplu CH), viteza relativă de migrare a zonei este notată cu $R_f$. Deci :

$$R_f = \frac{1}{1+K} = \frac{V_M}{V_M + \alpha V_S} = \frac{1}{1 + \alpha \dfrac{V_S}{V_M}} \tag{14}$$

considerînd că $V_S/V_M$ şi $\alpha$ sînt constante în toate punctele patului cromatografic. Din cromatogramă (v. fig. 3) :

$$R_f = \frac{h_z}{h_f} \tag{15}$$

Profilul concentraţiei unei componente în vîrful cromatografic poate fi descris sub forma unei curbe normale Gauss, care se obţine de obicei în eluţia cromatografică. Deoarece pe cromatogramă, ordonata este proporţională cu concentraţia $C$ a componentei, iar abscisa este proporţională cu timpul $t$, rezultă că un vîrf gaussian pe cromatogramă este de fapt forma grafică a ecuaţiei :

$$C = \frac{1}{\sigma(2\pi)^{1/2}} e^{-\frac{1}{2}[(x'-vt)/\delta]^2} \tag{16}$$

în care $\sigma$ reprezintă *abaterea standard,* egală cu jumătatea lăţimii benzii la punctul de inflexiune a curbei (HJ pe fig. 1), iar $x' = x + vt$, cu $x$ semnificînd distanţa pe direcţia de deplasare (difuziune unidimensională) cu o viteză constantă $v$. Se consideră $x'$ egal cu lungimea coloanei, iar concentraţia $C$ exprimată în unităţi de masă pe unitatea de lungime. Deoarece pe cromatogramă se poate măsura timpul de reţinere $t_R$ în care componenta se deplasează pînă la mijlocul vîrfului (OB pe fig. 1) se poate trece de la variabilele spaţiale la variabile temporale prin înlocuirea lui $x' - vt$ cu $t_R - t$ ($v$ fiind constant), iar $\sigma$ se înlocuieşte cu $\sigma_t$ (abaterea standard exprimată în unităţi de timp). De asemenea, pentru a converti concentraţia componentei din unităţi de masă pe unitatea de lungime în unităţi de masă pe unitatea de volum, aceasta trebuie împărţită la valoarea debitului de eluent ($W$). În aceste condiţii, ecuaţia (16) pentru o cantitate $M$ de componentă în proba injectată, ia forma :

$$C = \frac{1}{W} \cdot \frac{M}{\sigma_t(2\pi)^{1/2}} \cdot e^{-\frac{1}{2}[(t_R - t)\sigma_t]^2} \tag{17}$$

Această relaţie concentraţie-timp este caracterizată prin următoarele momente statistice de distribuţie :
—*momentul de ordin zero :*

$$A = \int_{t=0}^{t=\infty} C \cdot dt \tag{18}$$

în care $A$ reprezintă aria vîrfului cromatografic (CHEJD pe fig. 1) obţinută prin integrarea grafică a curbei $C = \varphi(t)$;
—*momentul de ordinul întîi :*

$$t_R = \frac{1}{A} \int_{t=0}^{t=\infty} C \cdot t \cdot dt \tag{19}$$

care permite calculul timpului de reţinere $t_R$;
—*momentul de ordinul doi :*

$$\sigma^2 = \frac{1}{A} \int_{t=0}^{t=\infty} C \cdot t^2 \cdot dt - t_R^2 \tag{20}$$

care reprezintă dispersia, exprimînd lăţimea vîrfului cromatografic. Pentru o curbă gaussiană, pătratul abaterii standard se obţine pe cale grafică, cu ajutorul relaţiei : $4\sigma$ = valoarea segmentului FG din fig. 1. Segmentul FG pe abscisa cromatogramei rezultă din intersecţia celor două tangente prin punctele de inflexiune ale vîrfului. De asemenea segmentul HJ (fig. 1), reprezentînd lărgimea vîrfului între punctele de inflexiune, este egal cu $2\sigma$. Între înălţimea maximă a *vîrfului* EB, notată cu $h_{max}$, aria vîrfului $A$ şi $\sigma$, există următoarea relaţie :

$$h_{max} = \frac{A}{\sigma(2\pi)^{1/2}} \tag{21}$$

Primele două momente sînt independente de cantitatea injectată deoarece expresiile lor sînt normalizate în raport cu aria vîrfului, iar înălţimea maximă $h_{max}$ corespunde concentraţiei maxime a componentei care produce *vîrful* considerat. Forma vîrfurilor cromatografice este dependentă de tipul izotermei de sorbţie. Astfel, în timp ce pentru o izotermă liniară (fig. 4, curba *1*), forma vîrfului este simetrică de tip gaussian (fig. 5, curba *1*), pentru izoterme convexe sau concave (fig. 4, curbele *2* şi *3*) forma vîrfului este asimetrică : „cu coadă" sau „frontală" (fig. 5, curbele *2* respectiv *3*).

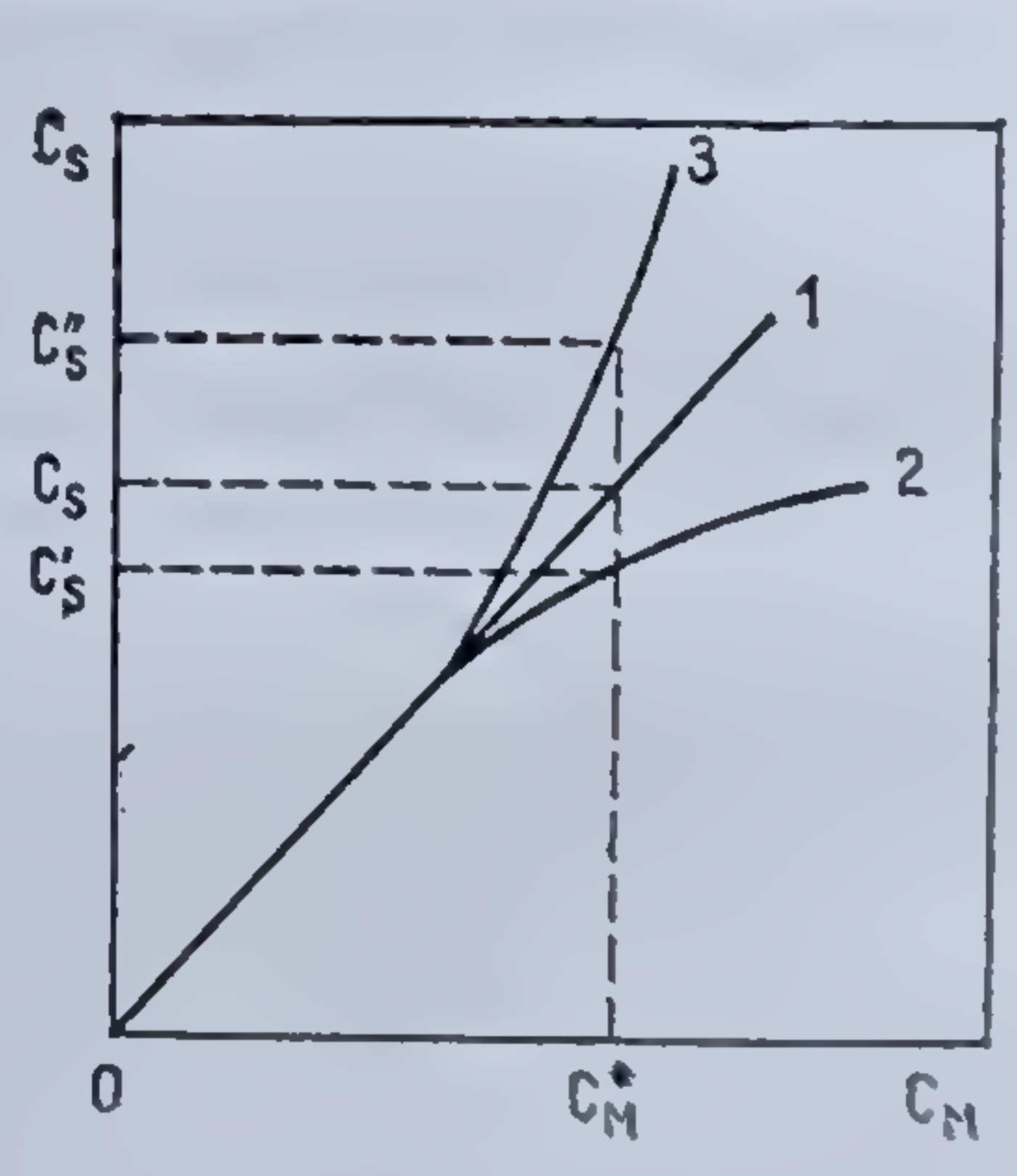


Fig. 4. Izoterme de sorbţie.

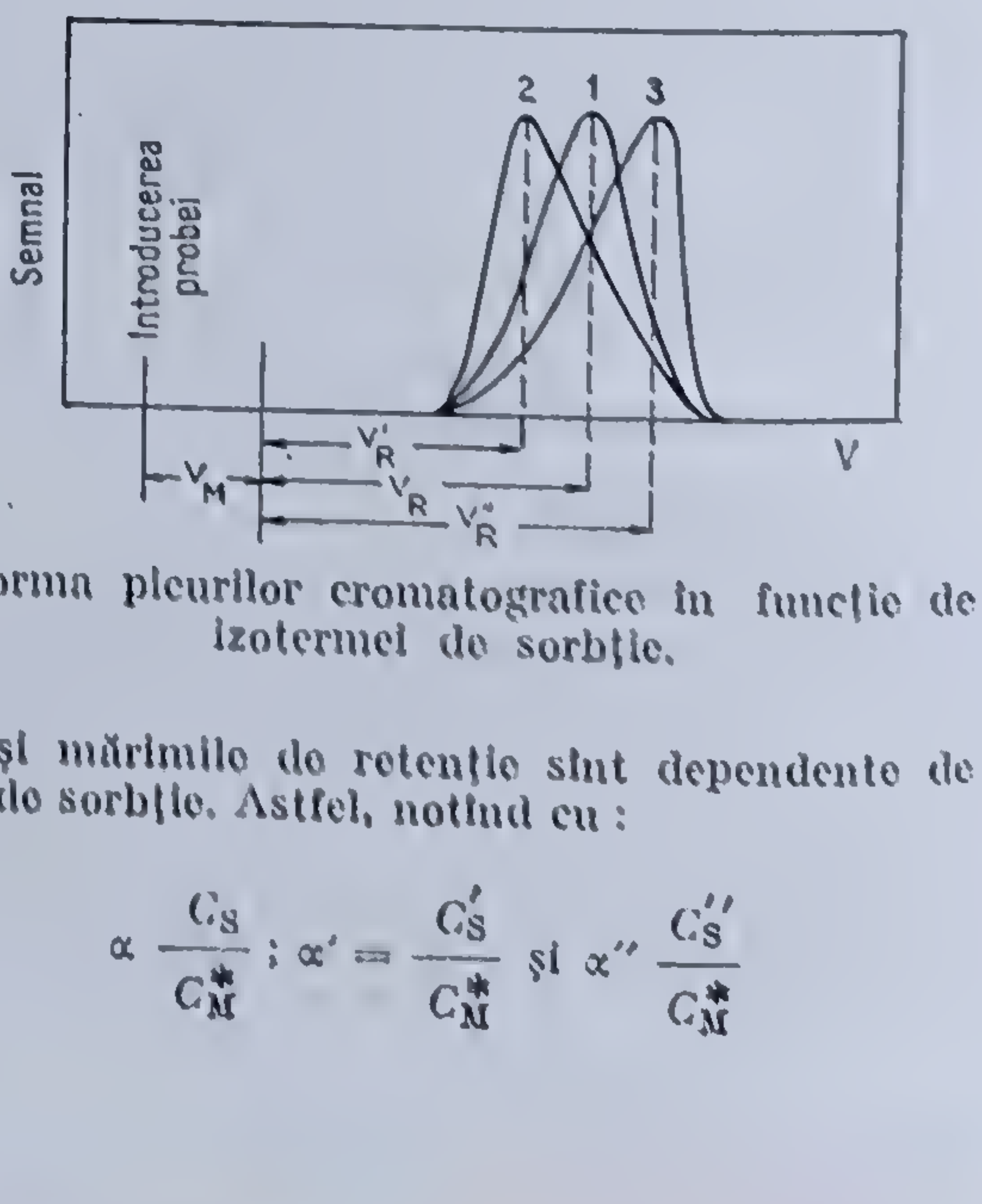


Fig. 5. Forma picurilor cromatografice în funcţie de tipul izotermei de sorbţie.

Evident, şi mărimile de retenţie sînt dependente de tipul izotermei de sorbţie. Astfel, notînd cu :

$$\alpha \ \frac{C_S}{C^*_M}\ ; \ \alpha' = \frac{C'_S}{C^*_M} \ \text{şi} \ \alpha'' \ \frac{C''_S}{C^*_M} \tag{22}$$

volumele de retenție $V'_R$ corespunzătoare celor trei tipuri de vîrfuri vor fi exprimate prin :

$$V'_{R_1} = V_S \cdot \alpha ; \; V'_{R_2} = V_S \cdot \alpha' \text{ și } V'_{R_3} = V_S \cdot \alpha'' \tag{23}$$

Deoarece, $\alpha'' > \alpha > \alpha'$ valorile volumelor de retenție $V'_R$ vor fi în ordinea :

$$V'_{R_3} > V'_{R_1} > V'_{R_2} \tag{24}$$

Eficiența unui pat cromatografic în general este exprimată prin *numărul de talere* $N$ și de *înălțimea unui taler* $H$. Înălțimea unui taler are semnificația unei lungimi (de exemplu din coloana cromatografică) pe care se realizează un echilibru complet de repartiție a componentei între faza staționară și faza mobilă. Numărul de talere $N$ poate fi evaluat din datele cromatogramei unei componente, din :

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma_t}\right)^2 = 16\left(\frac{t_R}{FG}\right)^2 = 4\left(\frac{t_R}{HJ}\right)^2 \tag{25}$$

în care $FG$ și $HJ$ sînt segmentele corespunzătoare citite pe abscisa cromatogramei (fig. 1), $t_R$ — timpul de retenție iar $\sigma_t$ — dispersia benzii în unități de timp. Volumul de retenție $V_R$ și dispersia exprimată în unități de volum $\sigma_V$ pot servi de asemenea la evaluarea numărului de talere, prin :

$$N = \frac{V_R}{\sigma_V} \tag{26}$$

Pentru o coloană deschisă se definește un număr de talere $N'$ caracteristic porțiunii de coloană pe care a migrat componenta considerată :

$$N' = \left(\frac{h_z}{\sigma_z}\right)^2 \tag{27}$$

în care $\sigma_z$ este dispersia zonei exprimată în unități de lungime și măsurată pe densitograma spotului care este echivalentă curbei vîrfului pe hîrtia înregistratorului. $h_z$ este determinat pe cromatogramă (fig. 3).
Înălțimea unui taler $H$ reprezintă raportul dintre lungimea coloanei $l$ și numărul de talere $N$:

$$H = \frac{l}{N} = \frac{l \cdot \sigma_V^2}{V_R^2} = \frac{l \cdot \sigma_t^2}{t_R^2} \tag{28}$$

Înălțimea talerului mai poate fi exprimată prin așa-numita *înălțime redusă a talerului* $H'$ :

$$H' = \frac{H}{2r}, \tag{29}$$

în care $r$ este raza particulelor umpluturii coloanei sau raza coloanei capilare goale (v. *Coloană cromatografică*).
Un aspect important de care trebuie să se țină seama în c. este faptul că zona îngustă și compactă a componentei la introducerea probei în coloana cromatografică se lărgește treptat, ca urmare a numeroase procese secundare, ca de exemplu : difuzia longitudinală a componentei în eluent, cinetica procesului de sorbție-desorbție, fluctuațiile vitezei eluentului în diferite puncte ale coloanei, influența geometriei interne a coloanei asupra vitezei eluentului, timpul necesar stabilirii echilibrului de repartiție a componentei între faze etc. Lărgirea zonei are drept urmare o micșorare a concentrației componentei pe unitatea de volum, fapt care poate duce la o reamestecare a componentelor probei și deci la o micșorare a eficacității separării cromatografice și suprapunerea vîrfurilor pe cromatogramă. Procesul de separare cromatografică trebuie deci condus în așa fel încît toți factorii care produc lărgirea zonei să fie controlați și astfel să se evite mărirea în final a lățimii vîrfurilor cromatografice.
În timpul procesului cromatografic, specia chimică care constituie componenta care se separă trece de $n$ ori prin aceeași etapă de proces, păstrîndu-și în cursul unei etape o viteză constantă și implicit starea fizică sorbită sau desorbită.
Pe baza acestor considerente, lărgirea zonei $\sigma$ poate fi exprimată conform teoriei lui Giddings, prin relația :

$$\sigma = x \cdot n^{1/2}, \tag{30}$$

iar dispersia $\sigma^2$, prin relația :

$$\sigma^2 = x^2 \cdot n \tag{31}$$

în care $x$ reprezintă distanța parcursă de specia chimică în raport cu centrul mobil al zonei pentru o etapă, iar $n$ numărul de repetare al etapei.
*Rezoluția cromatografică* $R_S$ caracterizează separabilitatea a două componente și se exprimă prin :

$$R_S = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{2(\sigma_2 - \sigma_1)} \tag{32}$$

în care timpii de retenție $t_R$ și dispersiile $\sigma$ pentru componentele 1 și 2 pot fi evaluate pe cromatograma din fig. 6. De asemenea $R_S$ mai poate fi evaluat, conform cromatogramei din fig. 7, și prin relația :

$$R_S = \frac{2y}{y_2 - y_1} \tag{33}$$

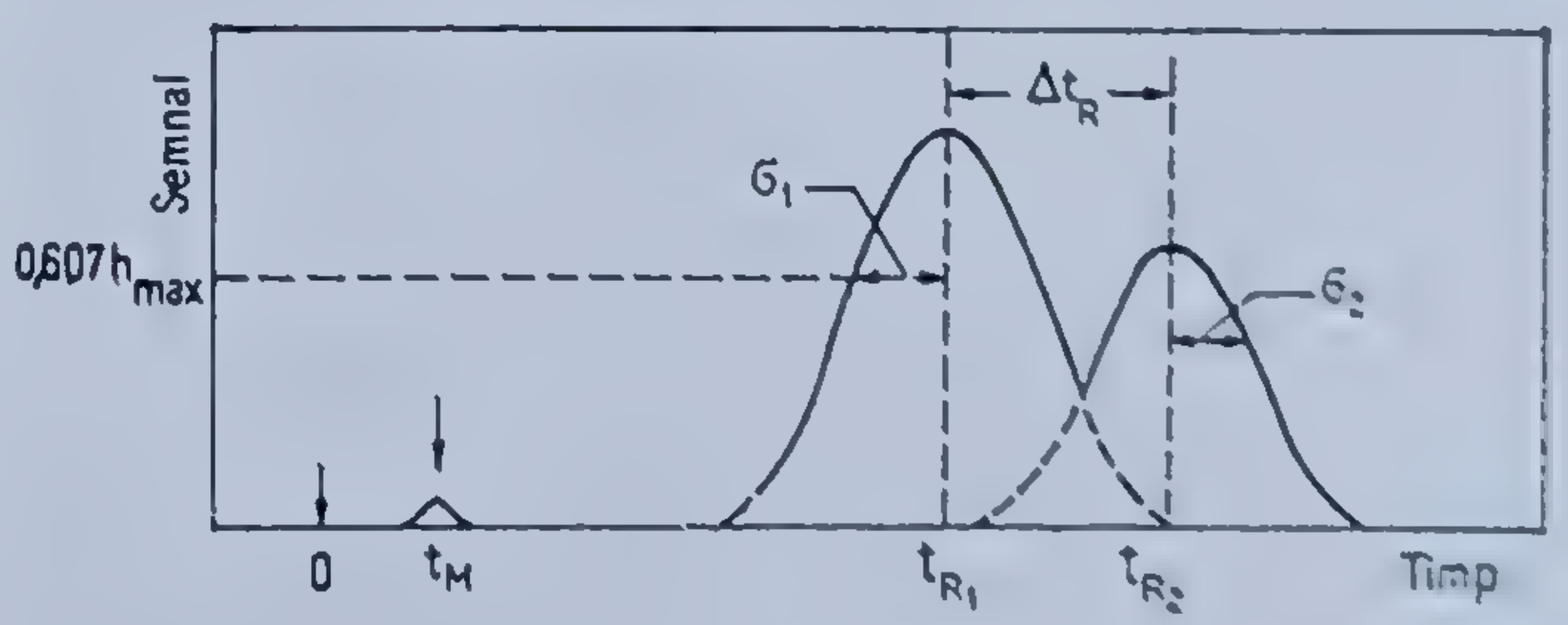


Fig. 6. Mărimi care permit evaluarea rezoluției pe cromatogramă.

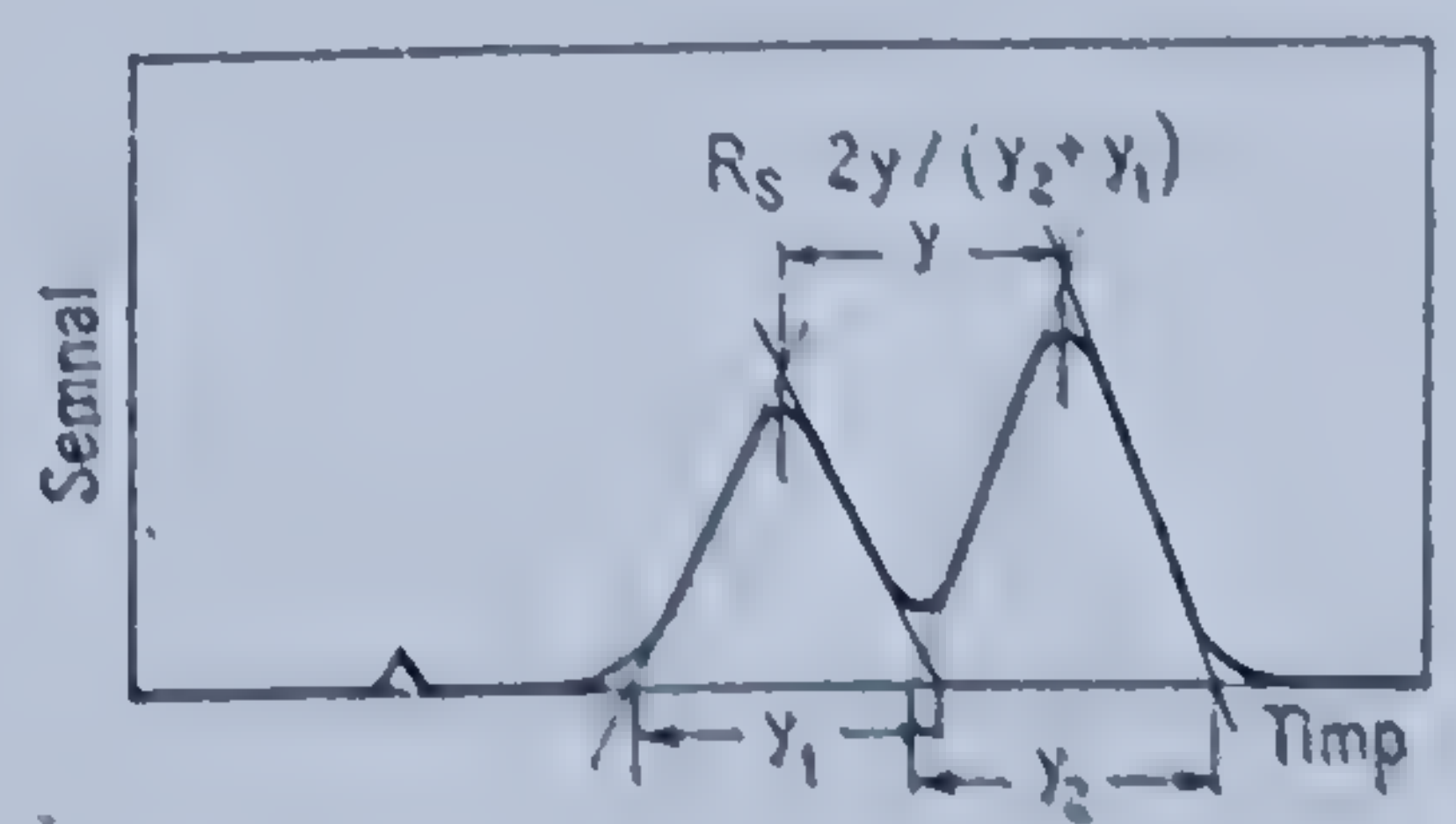


Fig. 7. Evaluarea directă pe cale grafică a rezoluției cromatografice.

Din (33) rezultă că pentru vîrfuri cromatografice apropiate și cu lățimi egale la bază, rezoluția $R_S$ devine :

$$R_S = \frac{Y}{4\sigma} \tag{34}$$

Cînd $y = 4\sigma$ și deci $R_S = 1$, gradul de separare a două componente este de $\sim 98$ %. Din relația (32) se deduce cu ușurință, ținînd seama de considerentele teoretice anterioare, că rezoluția este dependentă înainte de toate de diferența dintre constantele de repartiție $K_R$ ale celor două componente. Rezultă implicit că orice proces de separare cromatografică începe cu selecționarea fazei staționare și a fazei mobile astfel încît pe baza unei diferențe optime între constantele de repartiție să se asigure o valoare optimă a rezoluției. Evident, toți parametrii experimentali care influențează mărimile $t_R$ și $\sigma$ trebuie să fie controlați și optimizați. În practică însă, c. trebuie să accepte un compromis între rezoluție, durata analizei și capacitatea pentru probă a coloanei cromatografice. *Capacitatea pentru probă a coloanei* este cantitatea de probă care poate fi introdusă în coloană fără ca eficiența acesteia să scadă cu mai mult de 10%. În c. analitică, lucrîndu-se cu probe în cantități mici, se adoptă condiții de obținere a unei rezoluții maxime în unitatea de timp, exprimată ca numărul de talere teoretice pe secundă. În acest mod devine posibilă și compararea între ele a diferitelor metode cromatografice din punct de vedere al eficienței. Dimpotrivă, în c. preparativă, trebuind să fie mărită capacitatea pentru probă, se renunță parțial la rezoluție (în funcție de scop) și la viteză (durata separării).

**C. analitică** se utilizează în două scopuri:
a) *În scop calitativ*, pentru a identifica prin separare componentele unui amestec. În cazul **c.** pe coloană închisă (CL și CG) mărimea care caracterizează calitativ o componentă a amestecului este, în general, timpul de reținere $t_R$. Dacă în loc de timp se consideră pe abscisa cromatogramei volumul fazei mobile, în locul timpului de retenție se poate folosi volumul de retenție $V_R$. Deoarece $t_R$ și $V_k$ sînt dependente de condițiile de lucru (implicit de aparatura folosită), aceste mărimi nu pot fi utilizate ca atare ci numai după transformarea lor în mărimi independente de condițiile experimentale. În acest scop se apelează de obicei la mărimi relative raportate la o substanță de referință separată cromatografic împreună cu componenta necunoscută în aceleași condiții de lucru. În cazul **c.** pe coloană deschisă (CH, CSS), mărimea care permite identificarea componentelor este valoarea $R_f$, comparată cu $R_f$-ul unei substanțe etalon cromatografiată în același timp cu proba. Tehnicile moderne apelează, pentru certificarea identității componentelor separate cromatografic, la *derivatizarea fizico-chimică* preliminară a componentelor amestecului, noii compuși rezultați avînd altă comportare cromatografică ($t_R$ sau $R_f$), în funcție de grupările funcționale noi introduse. Derivatizarea este aplicată atît în **c.** pe coloană închisă (CL și CG), cît și în **c.** pe coloană deschisă (CH și CSS). Prin derivatizare se poate favoriza chiar separarea prin transformarea compușilor polari în compuși nepolari, a celor greu volatili în volatili sau chiar mărirea sensibilității la detecția în detector. Utilizarea de asemenea a mai multor detectori în mod succesiv permite o identificare mai bună prin specificitatea pentru anumite grupări funcționale introduse prin derivatizare (de exemplu detector de UV, fluorescență, captură de electroni etc.). Cuplarea sistemului cromatografic cu un spectrometru în IR sau cu spectrometrul de masă permite de asemenea identificarea mult mai certă a componentelor separate. Și izolarea prin c. preparativă a componentelor, urmată de analiza chimică sau spectrală a acestora, constituie o tehnică analitică foarte eficace de identificare a componentelor. Identificarea prin analiza cromatografică a produșilor de piroliză are de asemenea o largă aplicabilitate, în special în analiza produșilor macromoleculari sintetici și naturali. Această tehnică este numită și c. *cu piroliză*. Modul de descompunere termică a unei substanțe prin încălzire în curent de eluent este caracteristic acesteia și depinde de energia termică necesară desfacerii diferitelor legături. Radicalii rezultați din piroliză pot reacționa între ei într-o manieră specifică și reproductibilă, în funcție de condițiile de lucru. Drept urmare rezultă un amestec dat de compuși mai simpli care este adus de faza mobilă (gazul purtător) în sistemul cromatografic, unde este separat, rezultînd o cromatogramă caracteristică, denumită adesea și „spectru de piroliză''. Cromatograma astfel obținută este caracteristică, în condiții controlate, substanței supuse pirolizei, și care devine astfel identificabilă. C. cu piroliză poate fi extinsă și la identificarea amestecurilor de componente prin separarea acestora într-o primă coloană cromatografică și supunerea la piroliză a eluentului pe durata de timp în care componenta care trebuie analizată părăsește coloana. Produși de piroliză ai acestei componente sînt separați într-o altă coloană cromatografică în care i-a adus gazul purtător, obținîndu-se în final cromatograma caracteristică componentei respective.

b) *În scop cantitativ*, c. este utilizată pentru determinarea cantității din fiecare componentă separată din probă și identificată anticipat.

**C. pe coloană închisă.** În cazul cînd se apelează la un cromatograf echipat cu înregistrator (CL și CG), se măsoară aria vîrfului cromatografic, din care se calculează apoi concentrația componentei separate. Aria vîrfului cromatografic se poate deduce prin diferite metode: prin produsul dintre înălțimea ($h_{\max}$) a vîrfului (segmentul EB, fig. 1) și lățimea lui măsurată la 0,5 $h_{\max}$ (segmentul HJ, fig. 1), procedeu aplicabil la vîrfurile simetrice; prin metoda triunghiului descris de tangentele la punctele de inflexiune cu baza vîrfului; cînd aria $A = H/2$ (în care $H$ este segmentul $XB$, fig. 1), procedeu recomandat pentru vîrfurile plate; prin planimetrare. În cazul vîrfurilor ascuțite se apelează la înălțimea $h_{max}$ a vîrfului. Sînt utilizate de asemenea și metode automate, care apelează la un integrator cuplat la cromatograf și care realizează măsurarea automată a ariei vîrfului cromatografic.

Calculul concentrației componentei din aria măsurată se poate face prin următoarele metode:

— *Metoda normării ariilor*, utilizată în cazul în care toate componentele amestecului sînt separate și identificate, fiind posibile două procedee. Primul procedeu nu ține seama de *factorul de răspuns* al detectorului față de fiecare componentă și apelează la relația:

$$X_i = \frac{A_i}{\sum\limits_{j=1}^{j=n} A_j} 100, \tag{35}$$

în care $X_i$ reprezintă concentrația procentuală a unui component $i$ care se determină, iar $A_1 \ldots A_i \ldots A_j \ldots A_n$ sînt ariile (sau înălțimile) individuale ale vîrfurilor tuturor celor $n$ componente din amestec. Al doilea procedeu ține seama de factorul de răspuns al detectorului față de fiecare componentă și apelează la relația:

$$X_i = \frac{A_i \cdot f_i}{\sum\limits_{j=1}^{j=n} A_i \cdot f_i} 100, \tag{36}$$

în care $f_i$, $f_j$ sînt factorii de răspuns.

— *Metoda standardului intern* care constă în introducerea în amestecul de analizat a unei concentrații cunoscute dintr-un compus care se separă de componentele amestecului, și apelează la relația:

$$X_i = \frac{A_i \cdot f_i \cdot m_{s,i}}{A_{s,i} \cdot f_{s,i} \cdot m_i} 100 \tag{37}$$

în care $f_i$, $f_{s,i}$ sînt factorii de răspuns al componentei $i$ și respectiv al standardului intern *s.i.*, iar $m_i$ și $m_{s,i}$ sînt masele lor. Metoda este precisă și elimină erorile experimentale datorate introducerii probei. Metoda cere însă ca $f_{s,i}$ raportat la $f_i$ să fie apropiat de unitate.

— *Metoda calibrării* constă în calcularea concentrației unei componente cu ajutorul unei curbe de etalonare concentrație — răspuns detector obținută prin supunerea la separarea cromatografică în condiții de lucru identice a unui set de soluții cu concentrații cunoscute în componenta analizată. Metoda calibrării se aplică în special în analiza de urme. În cazul Cl. pe coloană închisă, cînd coloana cromatografică nu este cuplată cu un detector, colectînd la anumite intervale de timp volume de fază mobilă în care se determină apoi concentrația componentei (de obicei prin metode fotometrice) se obțin cromatograme care permit deopotrivă identificarea și aprecierea concentrației componentelor din amestec. **C. pe coloana deschisă** (CII și CSS) utilizează pentru determinările cantitative în special următoarele metode :

— *Metoda comparării* mărimii și intensității colorației petei care reprezintă componenta separată și detectată, cu mărimea și intensitatea petei unui set de concentrații cunoscute ale aceleiași componente (soluții etalon) cromatografiate odată cu proba. Prin această metodă se obțin numai informații semicantitative.

— *Metoda directă* (*in situ*) care utilizează un densitometru cu care se măsoară concentrația componentelor ;

— *Metoda de eluție* a componentelor separate și evaluarea concentrației lor prin metode de analiză adecvate, de obicei metode spectrale.

**C. preparativă** este utilizată pentru izolarea și/sau purificarea unor compuși din amestecuri. Ea se deosebește de **c.** analitică prin faptul că ia în lucru cantități mai mari din probă și ca atare și coloana cromatografică trebuie dimensionată corespunzător. **C.** preparativă utilizează *colectoare de fracțiuni* cuplate cu cromatograful. Aplicată inițial numai la nivel de laborator pentru izolarea unor compuși noi în activitatea de cercetare, **c.** preparativă este folosită în prezent și la nivel de micropilot sau pilot pentru purificări și izolări de compuși utili. Se apelează la **c.** preparativă atunci cînd nu sînt aplicabile alte metode de separare, de exemplu în izolarea unor compuși naturali din extracte vegetale sau animale, separare de aminoacizi, enzime etc.

*Aparatura* necesară realizării metodelor cromatografice de analiză și metodelor **c.** preparative este diversă în funcție de tipul de **c.** (v. *Cromatograf*, *Coloana cromatografică*, *Detector*)

*Bibl.* : Năşcuţiu, T., *Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1961 ; Giddings, J. C., *Dinamics of Chromatography*, M. Dekker, New York, 1965 ; Tănase, I., *Tehnica cromatografică. Aminoacizi, proteine, acizi nucleici*, Ed. Tehnică, București, 1967 ; Snyder, L. R., *Principles of Adsorbtion Chromatography*, M. Dekker, New York, 1968 ; Littlewood, A. B., *Gas Chromatography*, Academic Press, New York, 1970 ; Pelloni-Tamaş, V., *Cromatografia în strat subțire*, Ed. Tehnică, București, 1971 ; Karger, B. L., Snyder, L. R., Horváth, C., *An Introduction to Separation Science*, Wiley — Interscience, New York, 1973 ; Liteanu, C., Gocan, S., *Gradient Liquid Chromatography*, E. Horwood, Chichester, 1974 ; Liteanu, C., Gocan, S., Hodişan, T., *Cromatografia de lichide*, Ed. Științifică, București, 1974 ; Liteanu, C., Gocan, S., *Cromatografia de lichide cu gradienți*, Ed. Tehnică, București, 1976 ; Kiselev, A. V., Iaşin, Ia. I., *Adsorbționaia gazovaia i jidkostnia hromatografia*, Himiia, Moskva, 1979 ; Snyder, R. L., Kirkland, J. J., *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, Wiley Interscience, New York, 1979 ; Liteanu, C., Gocan, S., Bold, A., *Separatologie analitică*, Ed. Dacia, București, 1981 ; Drugov, Iu., Berezkin, V. G., *Gaz-hromatograficeskii analiz zagriaznenia vozduha*, Himiia, Moskva, 1981 ; Cașcaval, C., *Studiul polimerilor prin piroliză și cromatografie de gaze*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1983 ; Jercan, E., *Metode de separare în chimia analitică*, Ed. Tehnică, București, 1983.

**CROMATOGRAFIE DE PERMEAȚIE PRIN GEL**, tehnică de fracționare intens utilizată pentru caracterizarea polidispersității unei variații largi de polimeri naturali și sintetici. Deosebirea majoră dintre **c. de p. prin g.** și alte metode de fracționare constă în faptul că separarea speciilor se bazează pe diferența dintre dimensiunile moleculare și nu pe compoziția chimică (pentru mase moleculare peste 1 000 polaritatea moleculei devine factor practic neglijabil). Metoda permite atît determinarea maselor moleculare medii $\overline{M}_w$ (medie gravimetrică) și $\overline{M}_n$ (medie numerică), cît și izolarea fracțiilor pentru studii ulterioare (**c. de p. prin gel** preparativă). Primele separări după mărimea moleculelor au fost întreprinse de către E. Ungerer în 1925, iar teoria procesului a fost fundamentată după aproape 30 ani, timp în care s-a realizat fracționarea polimerilor naturali pe geluri reticulate. Principiul metodei este prezentat în fig. 1. Soluția de polimer (0,1—2 % în același solvent cu care se eluează proba) este injectată într-un set de coloane a căror fază staționară este caracterizată, pentru fiecare coloană în parte, de o distribuție îngustă a mărimii porilor (fig. 1, *a*). Pe măsură ce polimerul trece prin coloane, moleculele mari sînt excluse și astfel parcurg un drum mai scurt (fig. 1, *b*). În consecință, acestea din urmă sînt eluate primele, fiind urmate de specii cu dimensiuni moleculare tot mai mici (fig. 1, *c*). Faza staționară este de regulă de natură macromoleculară, gelurile utilizate în acest scop fiind rigide și cu grade de reticulare diferite. Prezența în timpul sintezei polimerului reticulat a unui diluant — solvent bun pentru monomer, dar slab pentru polimer — asigură realizarea unor materiale cu structuri permeabile într-un domeniu îngust de separare, variind, în funcție de natura diluantului, de la $10^2—10^7$ Å (lungimea extinsă a moleculei). Pentru fracționarea polimerilor solubili în apă se utilizează geluri hidrofile pe bază de dextran (tip Sephadex) sau poliacrilamidă (tip Bio-Gel), iar pentru fracționarea polimerilor solubili în solvenți organici cele ce au la bază copolimeri stiren-divinilbenzen (tip Styragel). Umpluturile din sticlă s-au impus recent în **c. de p. prin g.**, ele fiind de preferat datorită rezistenței chimice și rigidității mecanice ridicate. Schema de lucru a unui cromatograf de permeație prin gel este prezentată în fig. 2. **C. de p. prin g.** nu este o metodă absolută de determinare a maselor moleculare. Procedeul cel mai răspîndit de calibrare apelează la etaloane de polistiren cu $\overline{M}$ în domeniul $10^3—10^6$ și $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,1 — 1,2$, graficul $V_K = f(\lg \overline{M})$ aproximînd o dreaptă pe un domeniu suficient de larg ($V_R$ reprezintă volumul de eluent ce a trecut prin coloană de la injecția probei pînă la înregistrarea maximului, fig. 2). Factorul major în determinarea curbei CPG îl reprezintă volumul hidrodinamic, $[\eta]\ \overline{M}$, și această ipoteză permite o calibrare universală în același solvent, prin utilizarea datelor obținute cu un polimer standard (de regulă polistirenul) pentru caracterizarea oricărui alt polimer, cu condiția ca pentru ambii polimeri să fie cunoscută dependența $[\eta] = f(\overline{M})$. Principiul calibrării este redat în fig. 3 : moleculele care prin dimensiunile lor depășesc limite de excludere

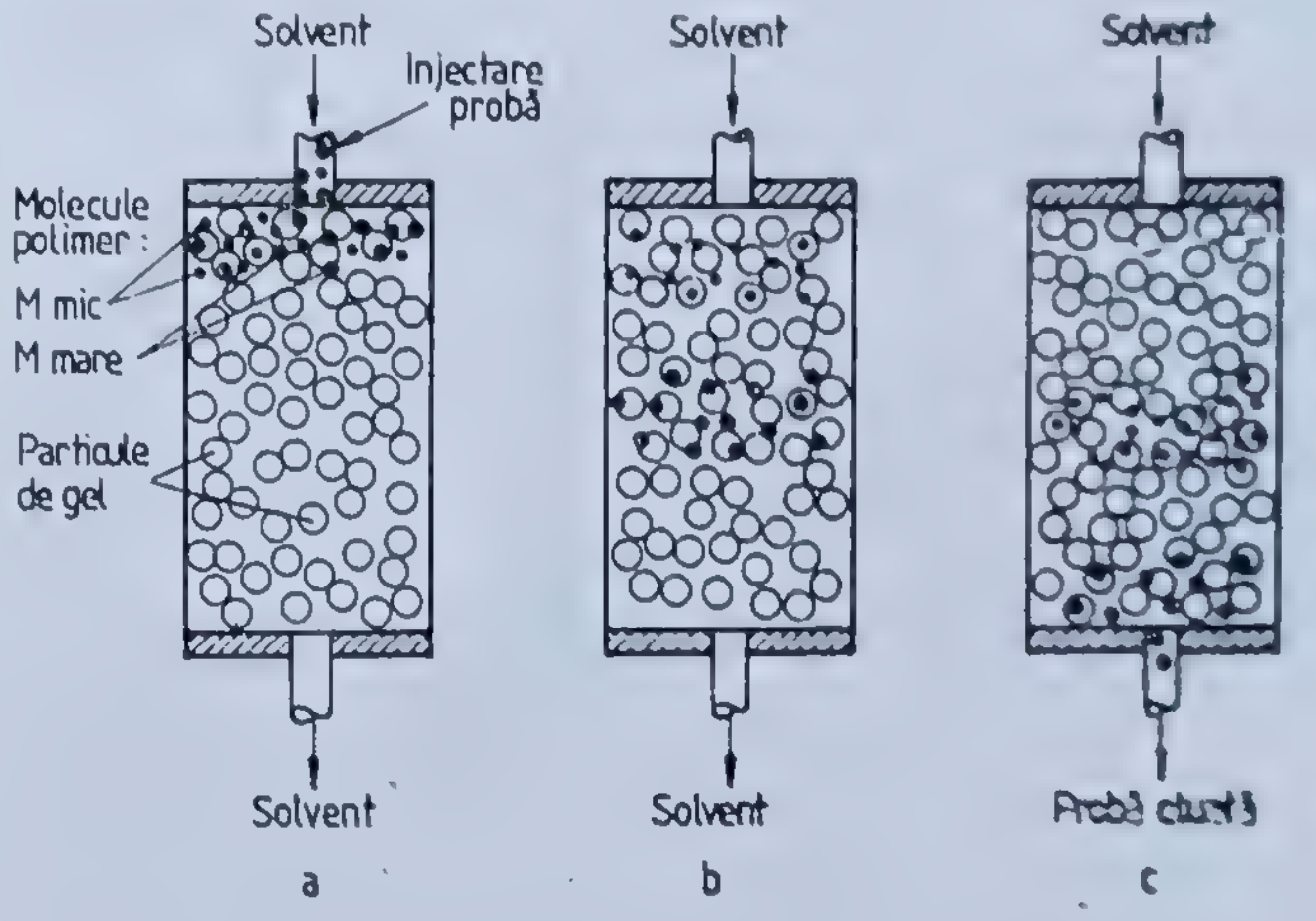


Fig. 1.

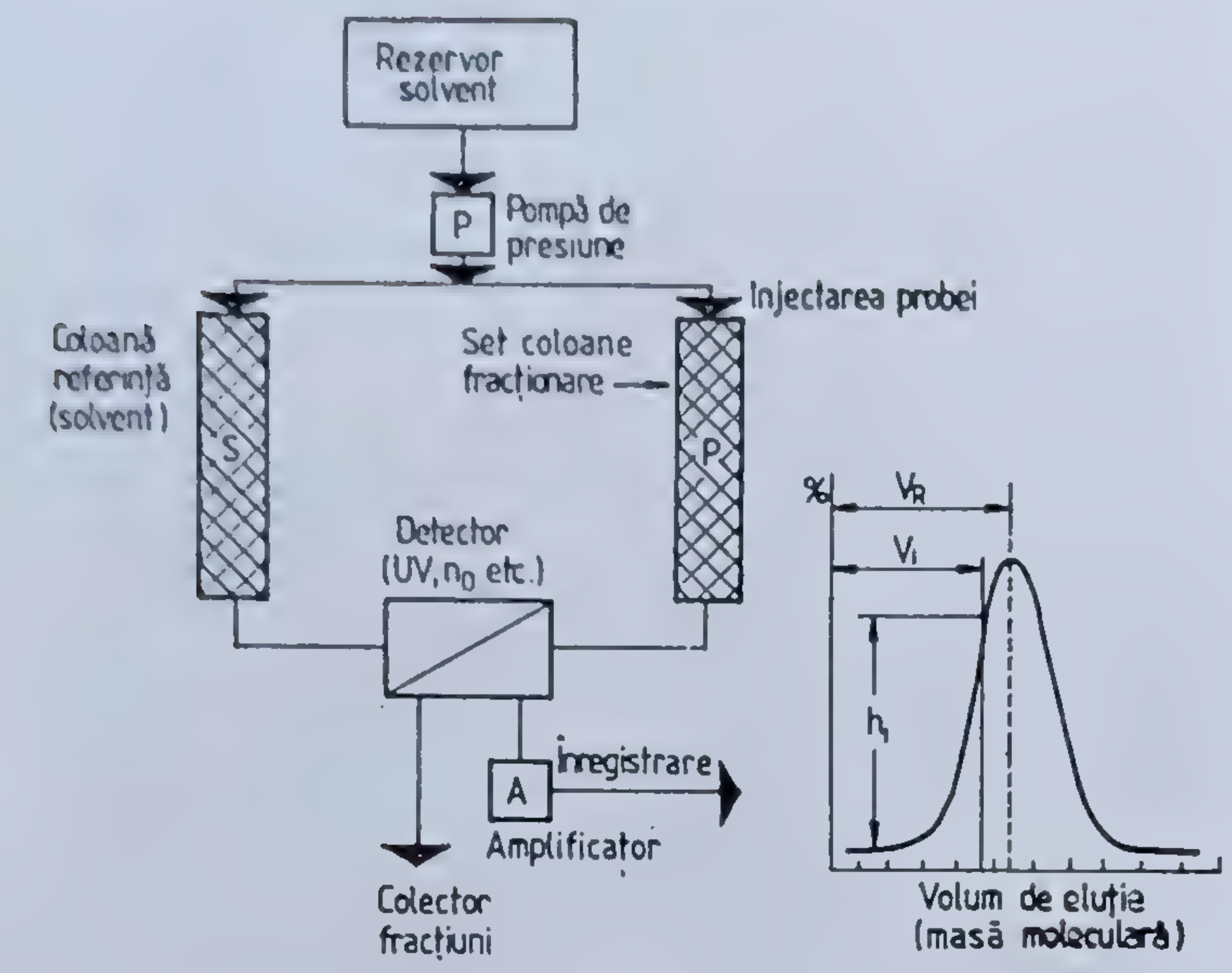


Fig. 2

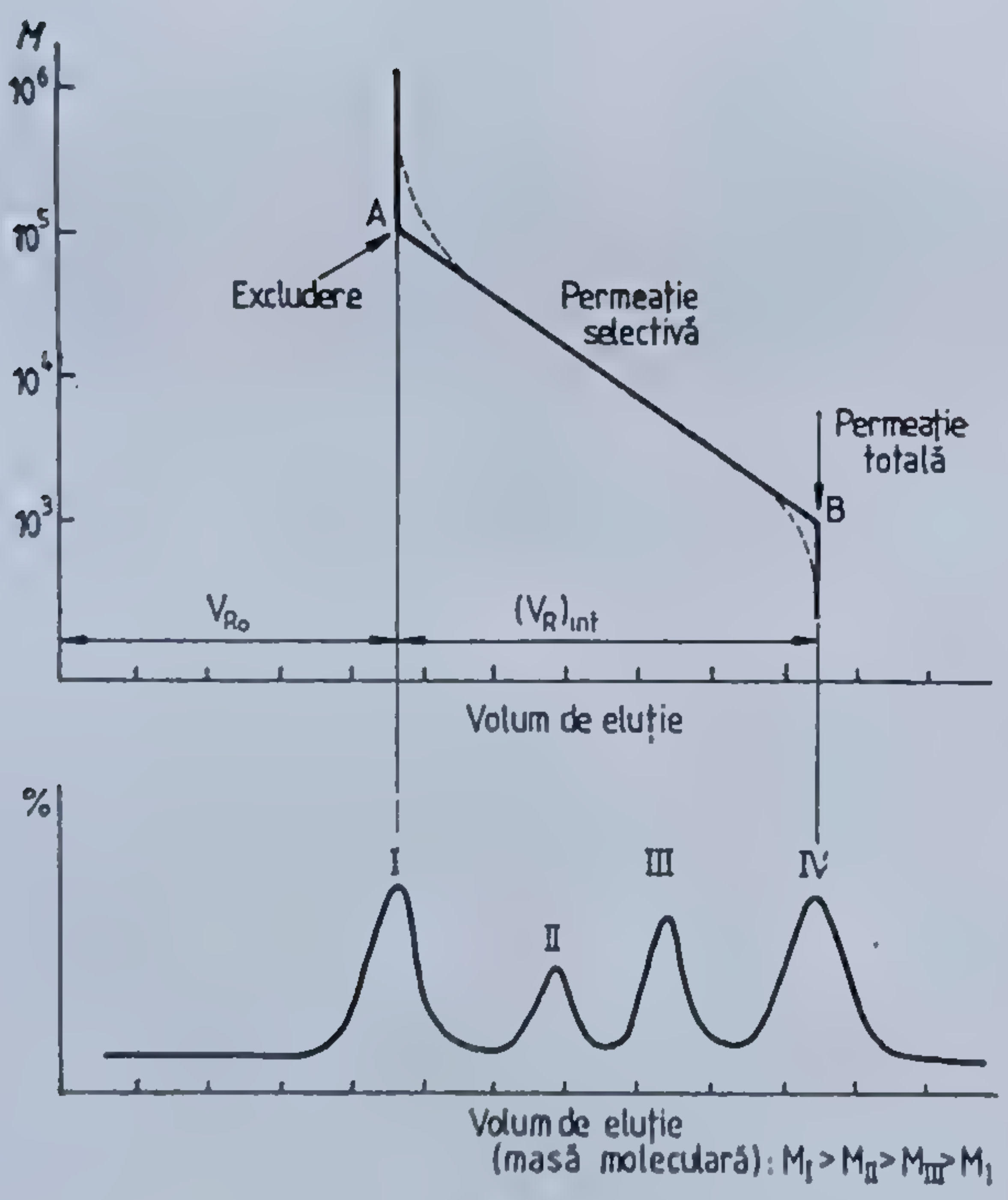


Fig. 3

(punctul A, corespunzător unei mase moleculare de $10^5$) nu pot pătrunde în porii fazei staţionare şi sînt eluate primele într-o singură bandă (I) determinată de volumul de retenţie $V_R$ (volumul lichidului care umple spaţiul dintre particulele fazei staţionare). Limita permeaţiei totale (punctul B, corespunzător aici unei mase de $10^3$) reprezintă mărimea sub care moleculele pătrund complet în porii fazei staţionare şi sînt eluate într-o singură bandă (IV) cu un volum de retenţie $V_{Rt}$ egal cu volumul total de lichid din coloană, astfel că volumul din interiorul particulelor fazei staţionare va fi: $(V_R)_{int} \approx V_{Rt} - V_{R_0}$. Macromoleculele cu mărimi $10^3-10^4$ în exemplul de faţă pot pătrunde în unii pori, dar nu în toţi, şi vor fi eluate în ordinea descrescătoare a mărimii lor (benzile II şi III). Domeniul $V_{R_0} < V_R < V_{Rt}$ corespunde celui de fracţionare şi caracterizează faza staţionară utilizată, iar fracţiunile II şi III pot fi separate. Prelucrarea înregistrărilor CPG este simplă pentru domeniul în care dependenţa lg $M = f(V_R)$ aproximează o dreaptă, masele medii calculîndu-se cu relaţiile (v. fig. 2):

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma h_i}{\Sigma \dfrac{h_i}{M_i}} \; ; \qquad \overline{M}_w = \frac{\Sigma h_i \cdot M_i}{\Sigma h_i}$$

iar gradul de polidispersitate $G_p$ rezultă din raportul $G_p = \overline{M}_w / \overline{M}_n$. Principala aplicare analitică a metodei o reprezintă evaluarea distribuţiei maselor moleculare datorită avantajelor de precizie şi rapiditate, comparativ cu alte metode. În acest sens, metoda este un auxiliar preţios în studiile de prelucrare a polimerilor, în particular de prelucrare mecanică a elastomerilor prin masticare, cînd se modifică în mod controlat atît masa moleculară, cît şi distribuţia ei.

*Bibl.*: Ungerer, E., în *Kolloid Z. 36*, 228 (1925); Wheaton, R. M., Bauman, W. A., în *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 57, 159 (1953); Déuel, H., Solms, J., Anyas Weisz, L., în *Helv. Chim. Acta, 33*, 2171 (1950); Benoit, H., Grubisic, Z., Rempp, P., Decker, D., Zilliox, J. G., în *J. Chim. Phys., 63*, 1507 (1966).

**CROMAŢI,** săruri ale acidului cromic ($H_2CrO_4$), majoritatea cristalizaţi în sistemul rombic sau monoclin, izomorfi cu sulfaţii, seleniaţii, molibdaţii, wolframaţii etc. Sînt substanţe colorate în galben, cu excepţia compuşilor de litiu (galben-portocaliu), cupru, argint, mercur (roşii) şi cobalt (negru-cenuşiu). Principalii **c.** se pot clasifica în următoarele tipuri:

$M_2^{I}CrO_4$; $M^{I}$ = Li, Na, K, Rb, Cs, $NH_4$, Tl, Ag, Hg;
$M^{II}CrO_4$; $M^{II}$ = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, V, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, $UO_2^{2+}$;
$M_2^{III}(CrO_4)_3$; $M^{III}$ = La, Ce, Pr, Nd, Dy, Sm, Gd, Tb, Er, Yb;
$M^{IV}(CrO_4)_2$; $M^{IV}$ = Sn, Th.

**C.** metalelor alcaline şi cei de beriliu şi magneziu sînt solubili în apă, spre deosebire de **c.** metalelor alcalino-pămîntoase, de taliu, plumb şi ai unor metale tranziţionale, care sînt greu solubili în apă. Se cunosc hidraţi cu 2—10 molecule de apă, în mod special, reţinînd atenţia **c.** unor lantanoide (La, Ce, Sm, Nd, Gd, Tb, ...), ce cristalizează cu 8 molecule de apă, iar cei de Dy şi Pr cu 10 molecule de apă. **C.** de sodiu, $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$, este delicvescent. Compuşii greu solubili în apă se dizolvă în acizi minerali. **C.** sînt substanţe stabile în mediu neutru sau alcalin, au caracter oxidant şi sînt toxici. În mediu acid trec în dicromaţi:

$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Prin încălzire puternică se descompun cu formare de $Cr_2O_3$. Hidrogenul sulfurat, dioxidul de sulf, ionii de fier (II) ş.a. îi reduc în prezenţa hidroxizilor la ioni de crom (III).

**C.** *de sodiu*, $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$, masa mol. 342,17, cristale monoclinice, galbene, delicvescente, solubile în apă (50 g% la 0°C şi 126 g% la 100°C), greu solubile în alcool, *d* 1,48, devine anhidru la 62,8°C, p.t. 792°C. Anhidru este rombic bipiramidal.

**C.** *de potasiu*, $K_2CrO_4$, masa mol. 194,20, cristale rombice, galbene, *d* 2,73, p.t. 971°C, uşor solubile în apă (62,9 g % la 20°C şi 79,28 % la 100°C), insolubile în alcool.

**Pigmenţi pe bază de c. C.** se folosesc ca pigmenţi coloraţi (galben şi roşu-portocaliu în diferite nuanţe) sau ca pigmenţi anticorosivi (folosiţi în combaterea coroziunii metalelor).

**Pigmenţi coloraţi**

*Galbenul de crom*, amestec izomorf, $PbCrO_4 \cdot xPbSO_4$, cu o largă gamă de nuanţe de la galben-lămîie, la galben-închis, cu putere mare de acoperire, rezistenţă bună la apă, ulei, solvenţi, temperatură, compatibilitate corespun-

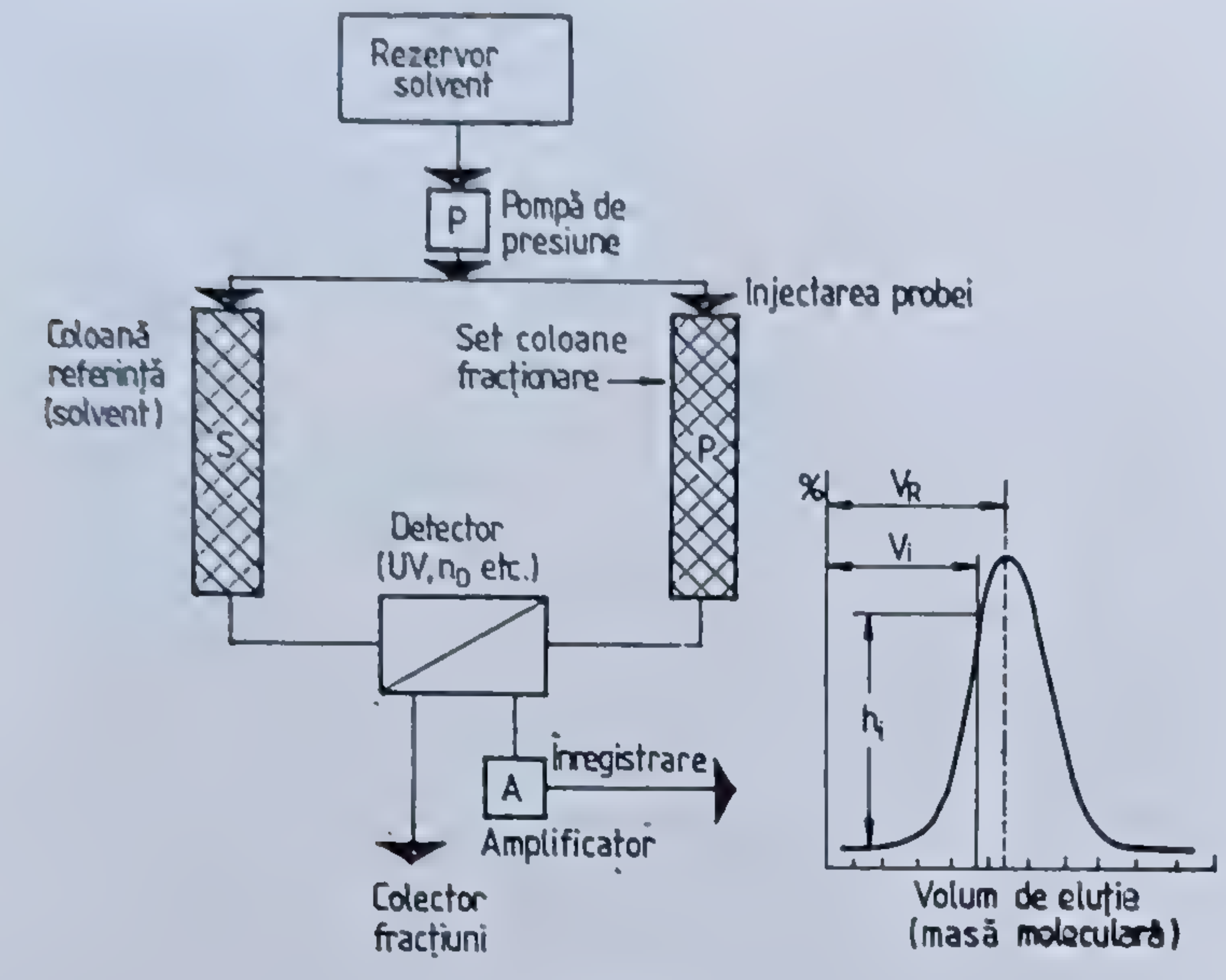


Fig. 2

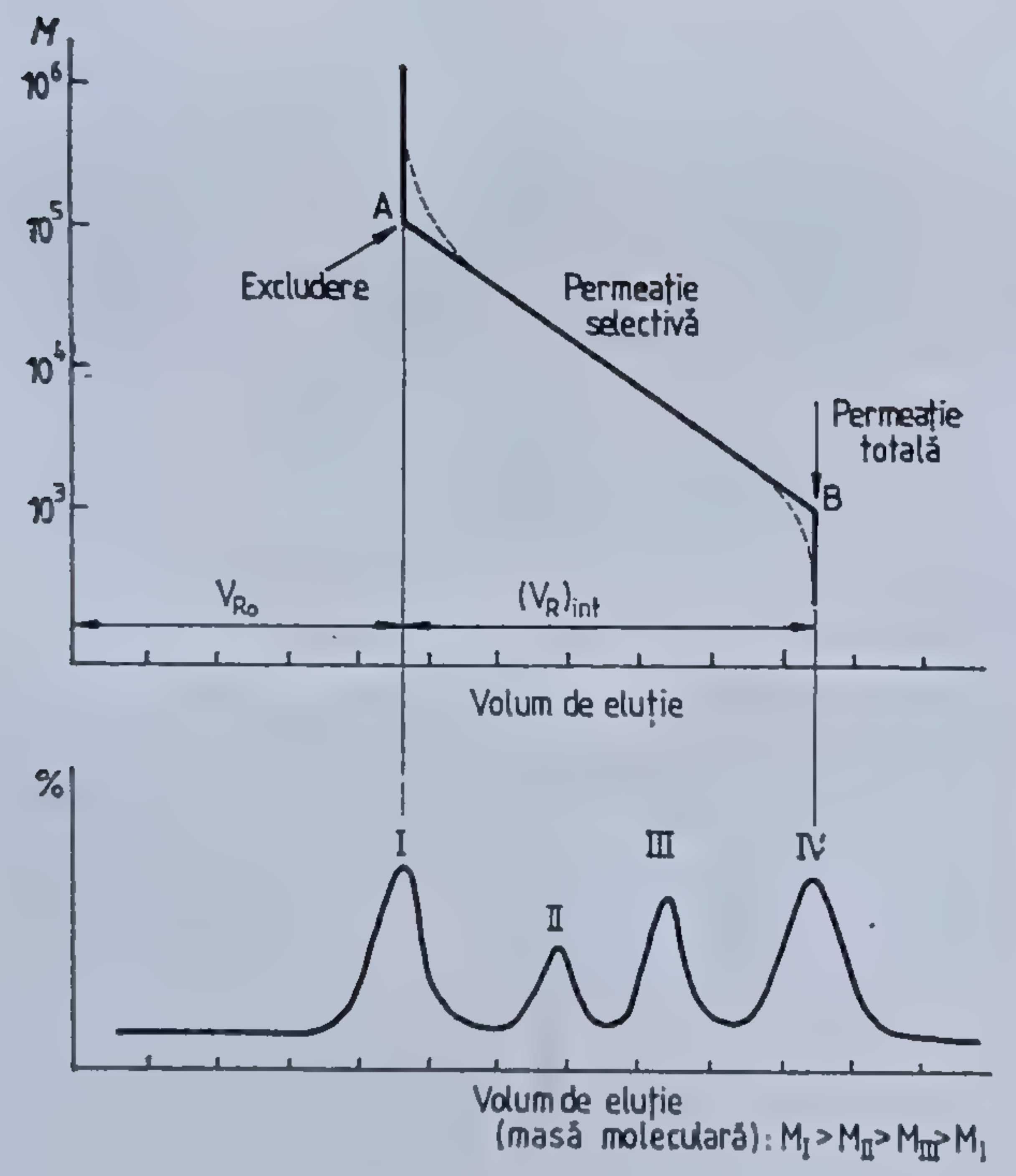


Fig. 3

(punctul A, corespunzător unei mase moleculare de $10^5$) nu pot pătrunde în porii fazei staţionare şi sînt eluate primele într-o singură bandă (I) determinată de volumul de retenţie $V_R$ (volumul lichidului care umple spaţiul dintre particulele fazei staţionare). Limita permeaţiei totale (punctul B, corespunzător aici unei mase de $10^3$) reprezintă mărimea sub care moleculele pătrund complet în porii fazei staţionare şi sînt eluate într-o singură bandă (IV) cu un volum de retenţie $V_{Rt}$ egal cu volumul total de lichid din coloană, astfel că volumul din interiorul particulelor fazei staţionare va fi : $(V_R)_{int} = V_{Rt} - V_{R_0}$. Macromoleculele cu mărimi $10^3-10^4$ în exemplul de faţă pot pătrunde în unii pori, dar nu în toţi, şi vor fi eluate în ordinea descrescătoare a mărimii lor (benzile II şi III). Domeniul $V_{R_0} < V_R < V_{Rt}$ corespunde celui de fracţionare şi caracterizează faza staţionară utilizată, iar fracţiunile II şi III pot fi separate. Prelucrarea înregistrărilor CPG este simplă pentru domeniul în care dependenţa lg $M = f(V_R)$ aproximează o dreaptă, masele medii calculîndu-se cu relaţiile (v. fig. 2) :

$$\overline{M}_n = \frac{\Sigma h_i}{\Sigma \dfrac{h_i}{M_i}} \; ; \quad \overline{M}_w = \frac{\Sigma h_i \cdot M_i}{\Sigma h_i}$$

iar gradul de polidispersitate $G_p$ rezultă din raportul $G_p = \overline{M}_w/\overline{M}_n$. Principala aplicare analitică a metodei o reprezintă evaluarea distribuţiei maselor moleculare datorită avantajelor de precizie şi rapiditate, comparativ cu alte metode. În acest sens, metoda este un auxiliar preţios în studiile de prelucrare a polimerilor, în particular de prelucrare mecanică a elastomerilor prin masticare, cînd se modifică în mod controlat atît masa moleculară, cît şi distribuţia ei.

*Bibl.* : Ungerer, E., în *Kolloid Z. 36*, 228 (1925) ; Wheaton, R. M., Bauman, W. A., în *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 57, 159 (1953) ; Déuel, H., Solms, J., Anyas Weisz, L., în *Helv. Chim. Acta, 33*, 2171 (1950) ; Benoit, H., Grubisic, Z., Rempp, P., Decker, D., Zilliox, J. G., în *J. Chim. Phys., 63*, 1507 (1966).

**CROMAŢI,** săruri ale acidului cromic ($H_2CrO_4$), majoritatea cristalizaţi în sistemul rombic sau monoclin, izomorfi cu sulfaţii, seleniaţii, molibdaţii, wolframaţii etc. Sînt substanţe colorate în galben, cu excepţia compuşilor de litiu (galben-portocaliu), cupru, argint, mercur (roşii) şi cobalt (negru-cenuşiu). Principalii **c.** se pot clasifica în următoarele tipuri :

$M^I_2CrO_4$ ; $M^I$ = Li, Na, K, Rb, Cs, $NH_4$, Tl, Ag, Hg ;
$M^{II}CrO_4$ ; $M^{II}$ = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Sn, Pb, V, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, $UO_2^{2+}$ ;
$M^{III}_2(CrO_4)_3$ ; $M^{III}$ = La, Ce, Pr, Nd, Dy, Sm, Gd, Tb, Er, Yb ;
$M^{IV}(CrO_4)_2$ ; $M^{IV}$ = Sn, Th.

**C.** metalelor alcaline şi cei de beriliu şi magneziu sînt solubili în apă, spre deosebire de **c.** metalelor alcalino-pămîntoase, de taliu, plumb şi ai unor metale tranziţionale, care sînt greu solubili în apă. Se cunosc hidraţi cu 2—10 molecule de apă, în mod special, reţinînd atenţia **c.** unor lantanoide (La, Ce, Sm, Nd, Gd, Tb, . . .), ce cristalizează cu 8 molecule de apă, iar cei de Dy şi Pr cu 10 molecule de apă. **C.** de sodiu, $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$, este delicvescent. Compuşii greu solubili în apă se dizolvă în acizi minerali. **C.** sînt substanţe stabile în mediu neutru sau alcalin, au caracter oxidant şi sînt toxici. În mediu acid trec în dicromaţi :

$$2\,CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Prin încălzire puternică se descompun cu formare de $Cr_2O_3$. Hidrogenul sulfurat, dioxidul de sulf, ionii de fier (II) ş.a. îi reduc în prezenţa hidroxizilor la ioni de crom (III).

**C.** *de sodiu*, $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$, masa mol. 342,17, cristale monoclinice, galbene, delicvescente, solubile în apă (50 g% la 0°C şi 126 g% la 100°C), greu solubile în alcool, *d* 1,48, devine anhidru la 62,8°C, p.t. 792°C. Anhidru este rombic bipiramidal.

**C.** *de potasiu*, $K_2CrO_4$, masa mol. 194,20, cristale rombice, galbene, *d* 2,73, p.t. 971°C, uşor solubile în apă (62,9 g % la 20°C şi 79,28 % la 100°C), insolubile în alcool.

**Pigmenţi pe bază de c. C.** se folosesc ca pigmenţi coloraţi (galben şi roşu-portocaliu în diferite nuanţe) sau ca pigmenţi anticorosivi (folosiţi în combaterea coroziunii metalelor).

**Pigmenţi coloraţi**

*Galbenul de crom*, amestec izomorf, $PbCrO_4 \cdot xPbSO_4$, cu o largă gamă de nuanţe de la galben-lămîie, la galben-închis, cu putere mare de acoperire, rezistenţă bună la apă, ulei, solvenţi, temperatură, compatibilitate corespunzătoare cu toţi lianţii şi preţ convenabil. Se fabrică prin reacţia unei săruri de plumb (II) cu o soluţie de cromat sau dicromat alcalin.

*Galbenul de crom mixt* (plumb-bariu, plumb-calciu) conţine în afară de c. şi sulfat de plumb şi o cantitate însemnată de sulfaţi ai metalelor alcalino-pămîntoase, ca de exemplu: $PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot 4CaSO_4$ sau $PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot 3{,}5SrSO_4$. Pentru sinteza lor, reacţia între sarea de plumb şi c. se realizează într-o soluţie în care s-a suspendat anterior cretă, carbonat de calciu, carbonat de bariu sau de stronţiu.

*Portocaliul de crom*, $PbCrO_4 \cdot PbO$, c. bazic de plumb, cristale tetragonale, de culoare ce ajunge pînă la roşie, care se deschide la nuanţă prin măcinare, prezintă putere mare de acoperire şi are o rezistenţă mai mare la lumină şi temperatură decît galbenul de crom. Se obţine prin precipitare din acetat sau clorură de plumb cu dicromat, în prezenţa sodei; se usucă la 60...80°C.

*Roşul de molibden*, amestec izomorf de cromat, molibdat şi sulfat de plumb, cristale tetragonale, de culoare roşie-portocalie, vie, cu putere mare de acoperire, textură moale, compatibilitate cu toţi lianţii. Dintre sortimentele de acest gen mai utilizate sînt cele cu compoziţia:
$7PbCrO_4 \cdot PbSO_4 \cdot PbMoO_4$ şi $7PbCrO_4 \cdot 2{,}5PbSO_4 \cdot PbMoO_4$. Se obţine prin precipitarea unor săruri de plumb cu amestec de cromat, molibdat şi sulfat de metal alcalin.

**Pigmenţi anticorosivi**

*Galbenul de zinc*, c. bazic de zinc, galben, de compoziţie

$$4ZnO \cdot xCrO_3 \cdot \frac{x}{a} \cdot K_2O \cdot 3H_2O \text{ unde } x = 1-4, \text{ iar } a = 4-8.$$

Cei mai importanţi sînt:

$$4ZnO \cdot CrO_3 \cdot 3H_2O \sim ZnCrO_4 \cdot 3Zn(OH)_2;$$

$$4ZnO \cdot 4CrO_3 \cdot K_2O \cdot 3H_2O \sim 3ZnCrO_4 \cdot Zn(OH)_2 \cdot$$
$$\cdot K_2CrO_4 \cdot 2H_2O$$

C. *tribazic de zinc* este cel mai utilizat. Are culoare galben-palidă, absorbţie de ulei mare, putere de colorare mică, putere de acoperire slabă, rezistenţă moderată la lumină, proprietăţi anticorosive accentuate. Indiferent de compoziţia lor se dizolvă uşor şi complet în acizi şi baze. Încălziţi pînă la 150°C nu-şi schimbă compoziţia, dar la 280...300°C se descompun. C. tribazic de zinc se utilizează la fabricarea grundurilor anticorosive, iar sortimentele de c. de zinc şi potasiu se folosesc atît pentru vopsele exterioare, cît şi la fabricarea verdelui de zinc;

C. *tetrabazic de zinc*, $ZnCrO_4 \cdot 4Zn(OH)_2 \sim 5\,ZnO \cdot CrO_3 \cdot 4H_2O$, sortiment special de galben de zinc cu proprietăţi anticorosive bune, mai ales pentru protejarea metalelor uşoare şi aliajelor lor (aluminiul, duraluminiul, electronul);

C. *de bariu*, $BaCrO_4$, galben-palid, cristale rombice, insolubil în alcalii, uşor solubil în acizi, cu putere de acoperire şi colorare limitată, dar cu efect anticorosiv bun;

C. *dublu de bariu şi potasiu*, $BaK_2(CrO_4)_2$, foarte solubil în apă. Efectul anticorosiv se bazează pe eliberarea ionilor de bariu şi c. prin hidroliză şi pasivizarea fierului de către ionii c. Se utilizează în grundurile pentru protecţie în atmosferă cu dioxid şi trioxid de sulf;

C. *de calciu*, $CaCrO_4$, stabil între 250...400°C, adăugat în grunduri, îmbunătăţeşte proprietăţile anticorosive ale acestora;

C. *de aluminiu-zinc-calciu* se utilizează pentru acoperiri în mediu marin;

C. *de stronţiu*, $SrCrO_4$, pigment cu textură moale, capacitate bună de dispersie, se foloseşte în amestec cu alte tipuri de grunduri reactive pentru a le creşte stabilitatea la depozitare.

**Metode de preparare a c.**

— oxidarea compuşilor de crom (III) în soluţii alcaline cu $Cl_2$, $Br_2$, $I_2$, $H_2O_2$, $PbO_2$, $KMnO_4$ etc., de exemplu:

$$2\,KCr(OH)_4 + 3\,Cl_2 + 8\,KOH \rightarrow 2\,K_2CrO_4 +$$
$$+ 6\,KCl + 8\,H_2O$$

— prin reacţii de dublu schimb:

$$K_2CrO_4 + M^{2+} \rightarrow MCrO_4 + 2\,K^+;$$
$$M^{2+} = Ba,\ Pb,\ \ldots$$

— topirea anhidridei cromice cu oxizi, hidroxizi, carbonaţi:

$$CrO_3 + Li_2O \rightarrow Li_2CrO_4$$

$$CrO_3 + 2\,MOH \rightarrow M_2CrO_4 + H_2O;\quad M = Na,\ K,\ Rb,\ Cs$$

Industrial se obţin prin prăjirea oxidantă a cromitului cu oxigenul din aer, în prezenţa carbonatului sau a hidroxidului de sodiu:

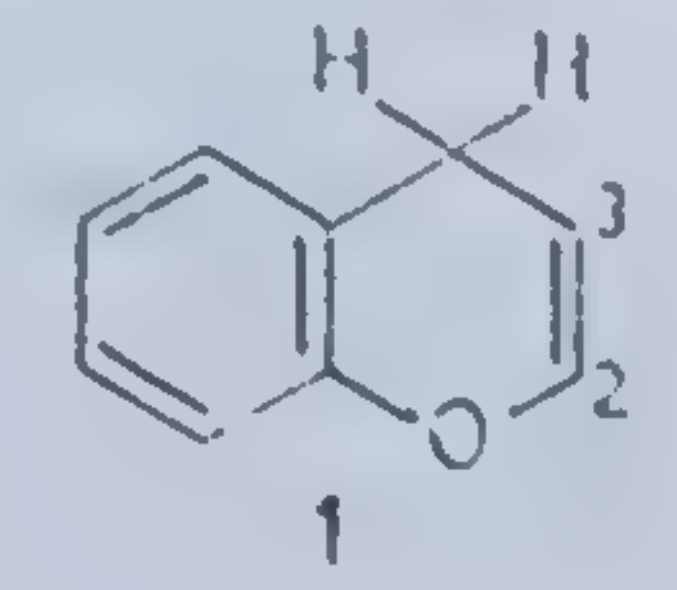
$$2\,Cr_2O_3 + 4\,Na_2CO_3 + 3\,O_2 \rightarrow 4\,Na_2CrO_4 + 4\,CO_2$$

Prăjirea oxidantă se realizează în cuptoare rotative tubulare, montate cu o înclinare de 6°, care se rotesc încet (sub 1 rot/min), la temperaturi cuprinse între 1100...1150°C. Pentru a evita aglomerarea masei de reacţie, se adaugă şarjei componenţi inerţi fin măcinaţi, într-o cantitate determinată. Cele mai bune adaosuri sînt varul ars, creta, calcarul şi dolomitul. Randamentul în c. depinde nu numai de compoziţia părţii nemetalice a şarjei, dar şi de compoziţia minereului. Astfel, minereurile sărace, care conţin sub 30% $Cr_2O_3$, dau un randament maxim în c. prin calcinare numai cu $Na_2CO_3$. Procesul de formare a c. din cromit este endotermic şi necesită un consum mare de căldură. De aceea, cu cît temperatura este mai înaltă în timpul calcinării şarjei, cu atît oxidarea se face mai repede. În contracurent cu şarja, prin cuptor circulă gaze fierbinţi de ardere, antrenate cu ajutorul unor ventilatoare speciale. Cantitatea de cromit transformată în c. este de 80—85%, iar la minereurile bogate poate ajunge la 90—92%. Şarja calcinată conţine 27—31% $Na_2CrO_4$; 1,3—2,1% $CaCrO_4$ şi cîteva procente de alţi componenţi ($Fe_2O_3$, $SiO_2$, CaO, MgO etc.). Produsul calcinat iese din cuptor sub forma unor bucăţi mari şi intră într-o moară de măcinare pe cale umedă, constînd dintr-o tobă rotativă de oţel, căptuşită cu plăci, în care se găsesc bile de oţel. Pentru stingerea şi dizolvarea şarjei calcinate se folosesc soluţii diluate conţinînd 20—25 g $Na_2CrO_4$/l, de la spălarea nămolului. Terciul format în moară, avînd 80...85°C, se scurge într-un vas de saturare cu dioxid de carbon, care are rolul de a descompune c. de calciu şi parţial aluminatul de sodiu. Prin aceasta, se obţine un precipitat format din carbonat de calciu şi hidroxid de aluminiu, iar în soluţie trece c. de sodiu. Vasul de saturare este constituit dintr-un cilindru de oţel rotativ, prevăzut în interior cu rafturi longitudinale din oţel profilat, care în timpul rotirii pulverizează terciul. Carbonatarea terciului se face cu ajutorul gazelor de ardere ce ies din cuptorul de calcinare, cu un conţinut de 15—16% $CO_2$; acestea circulă prin vasul de saturare în contracurent cu terciul, după care ies în atmosferă. Din vasul de saturare, terciul se scurge într-un agitator, unde este menţinut în stare de suspensie, şi, cu ajutorul unei pompe cu membrană, este trimis la un filtru rotativ cu vid. Se obţine o soluţie galbenă cu un conţinut de 170—180 g $Na_2CrO_4$/l şi un nămol galben-verde cu 10—18% $Al_2O_3$; ~ 4,5% $CrO_3$; 0,5—9% $SiO_2$; 2—16% CaO; 1—6% MgO. Soluţia de c. decantată se evaporă într-o baterie cu vid, pînă la o concentraţie de 435—485 g/l. Din acesta se cristalizează c. care se trimite la tratarea cu acid sulfuric pentru transformarea în dicromat.

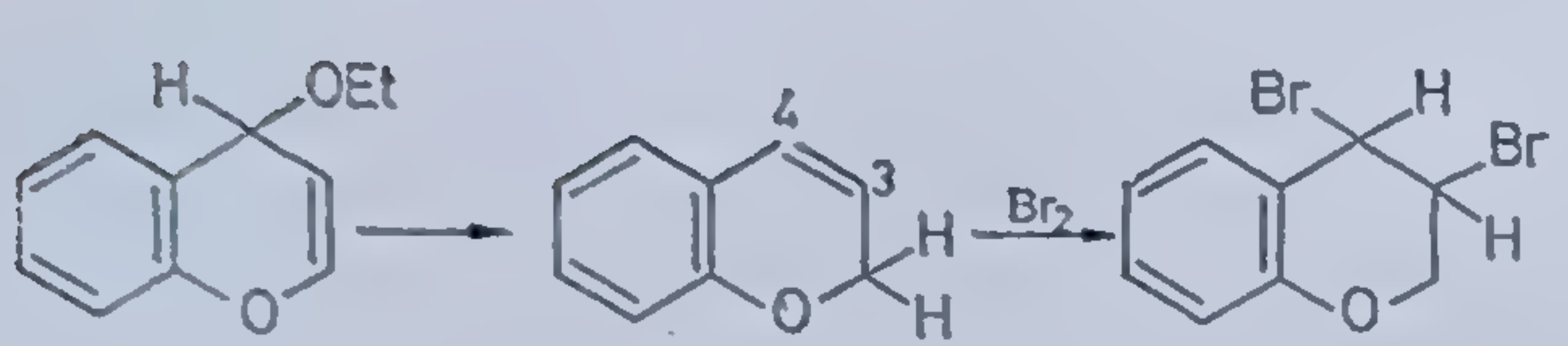
*Bibl.*: Orban, N., *Pigmenţi anorganici*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979.

**CROMENE**, heterocicli cu oxigen (benzo[b]pirani). Există doi izomeri ai cromenei, 4H- sau γ-cromena ori crom-

-2-ena (1) şi 2H- sau α-cromena ori crom-3-ena (2) :

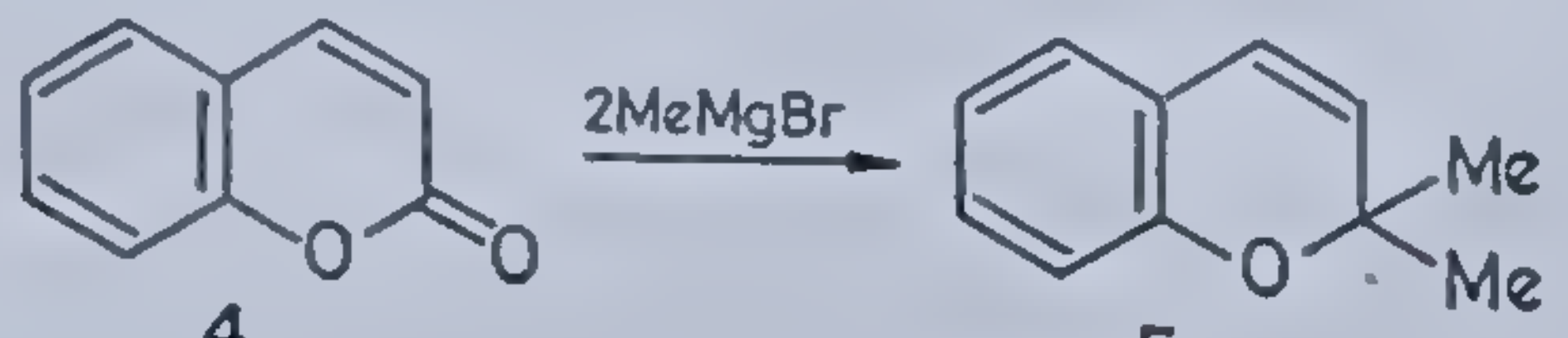


1


H
OEt
O
4
3
H
H
Br₂
Br
H
Br
H

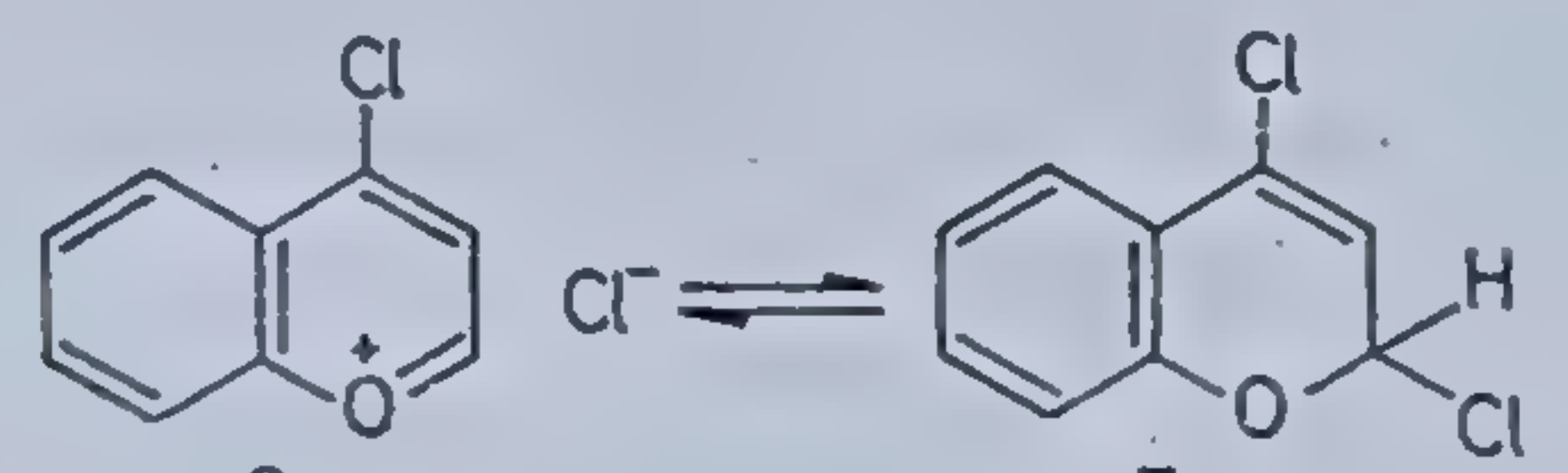
2 3

Distilarea 4-etoxicromanului duce la 2H-cromenă (p.f. 92°C/15 Torr), care adiţionează uşor brom, dind un 3,4-dibromocroman, 3. Tratarea cumarinei 4 cu exces de bromură de metilmagneziu duce la 2,2-dimetil-2H-cromenă (5) :

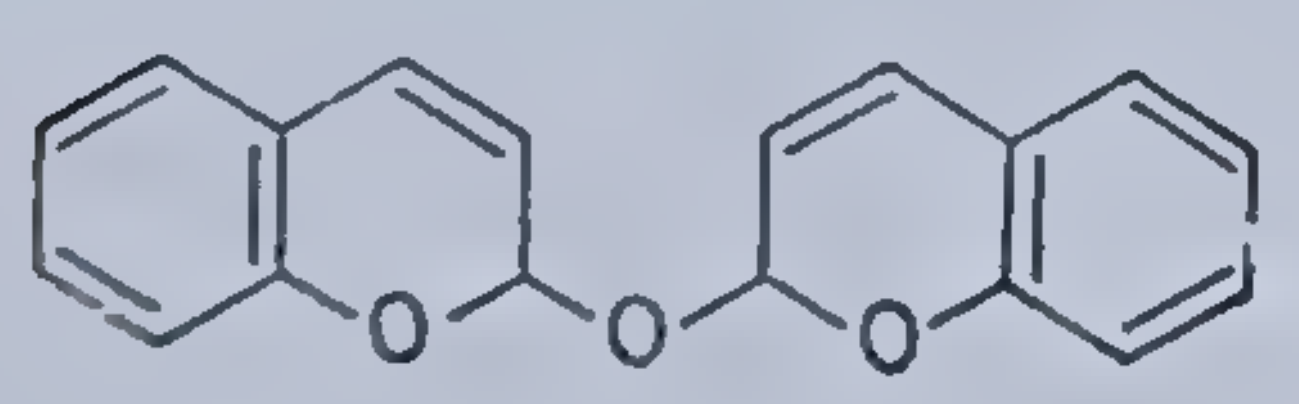

O
O
2MeMgBr
Me
Me

4 5

Adiţia diferiţilor nucleofili la săruri de cromiliu dă c.; astfel reducerea sărurilor de flaviliu cu $NaBH_4$ dă 4H-flavene. Clorura de 4-clorocromiliu 6 este în echilibru (în dioxid de sulf lichid ca solvent) cu 2,4-diclorocrom-3-ena 7 :

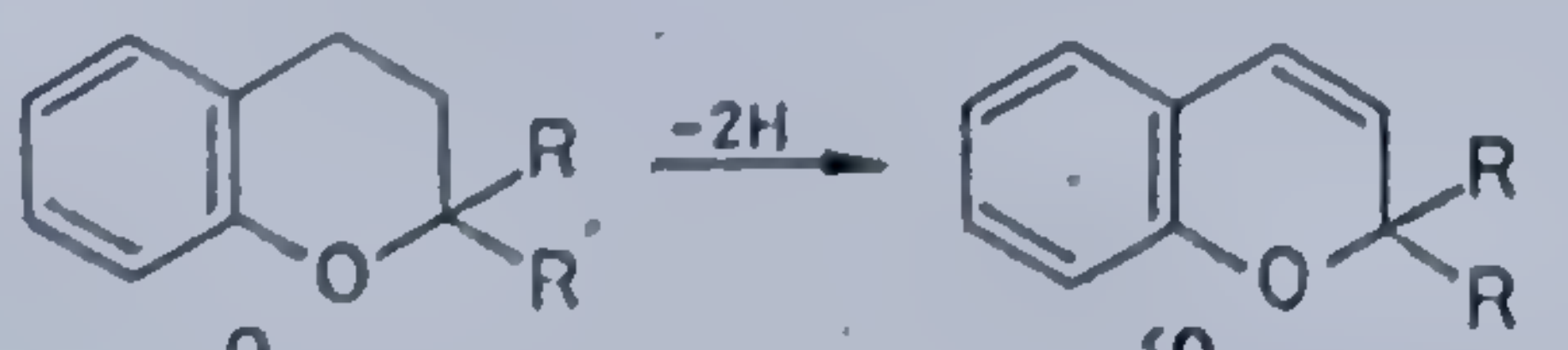


6 7



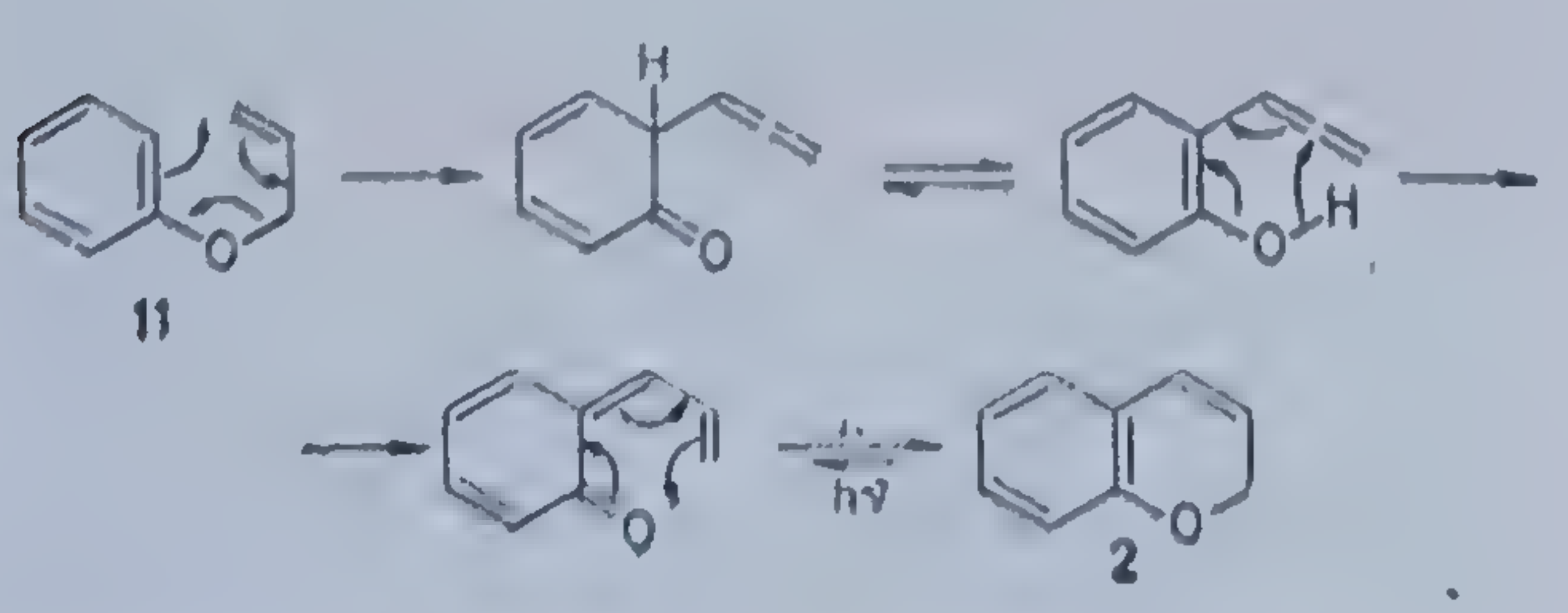
8

Percloratul de cromiliu dă cu hidroxizi alcalini 2,2-dicromenil eter 8. Dehidrogenarea cu cloranil transformă cromanii în c., de exemplu 9→10 :



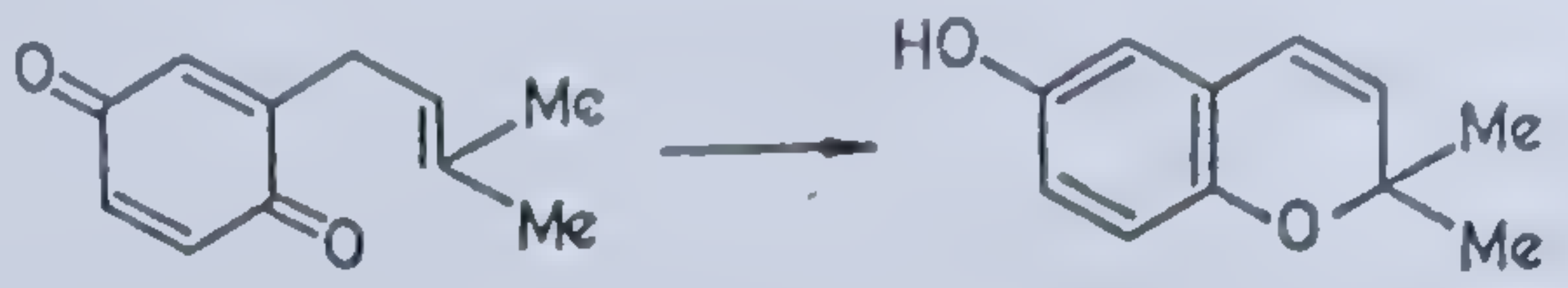
9 10

Una din cele mai bune sinteze ale crom-3-enelor este transpoziţia Claisen a eterilor propargil-fenolici 11, o reacţie în care au loc trei reacţii periciclice consecutive :



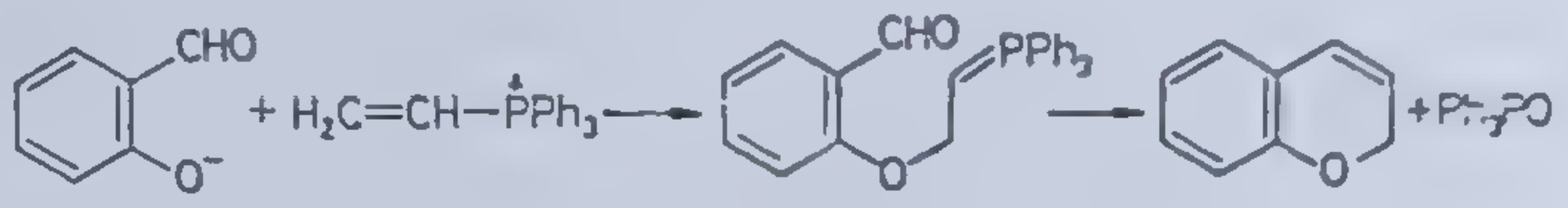
11 2

Izopentenil-p-benzochinonele, 12 (de exemplu ubichinona) se ciclizează în prezenţa bazelor, ducînd la 6-hidroxi-α-c.


O
O
Me
Me
HO
Me
Me

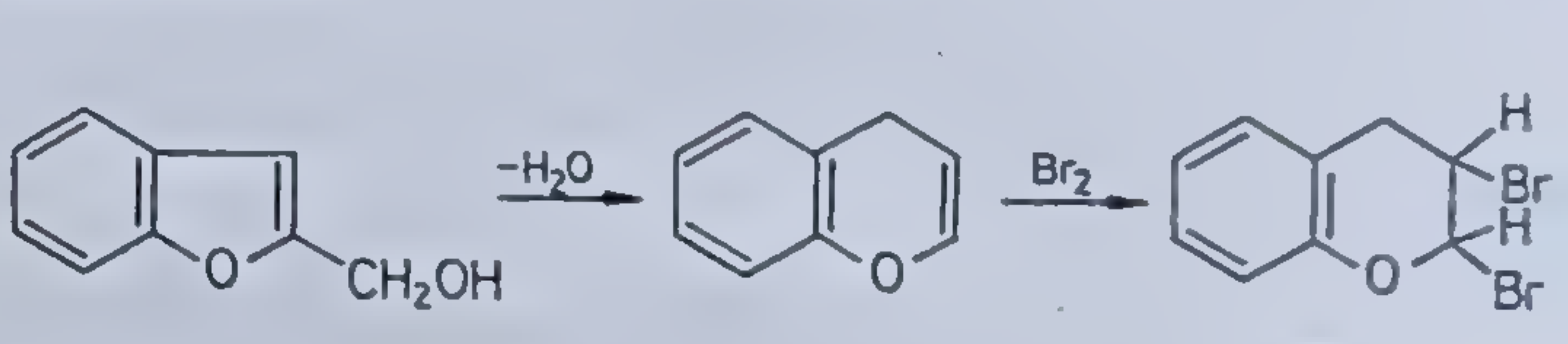
12

O altă sinteză de α-c. pleacă de la salicilaldehidă şi săruri de vinilfosfoniu, printr-o reacţie de tip Wittig :


CHO
O⁻
+ H₂C=CH—P⁺Ph₃
CHO
PPh₃
+Ph₃PO

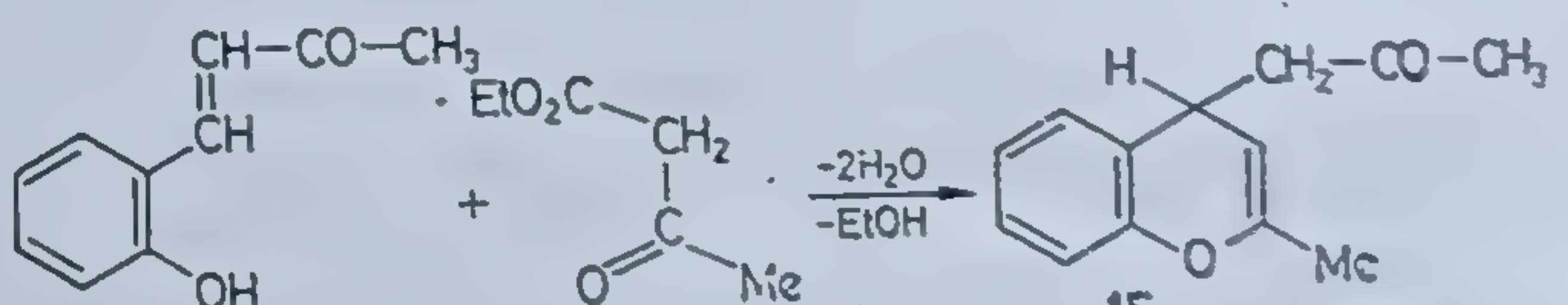
12

Încălzirea 2-hidroximetilbenzofuranului 13, la 350°C, duce la 4H-cromena 1 (p.f. 77°C/9 Torr)] care, cu brom, dă un 2,3-dibromocroman 14 :


CH₂OH
-H₂O
Br₂
H
Br
H
Br

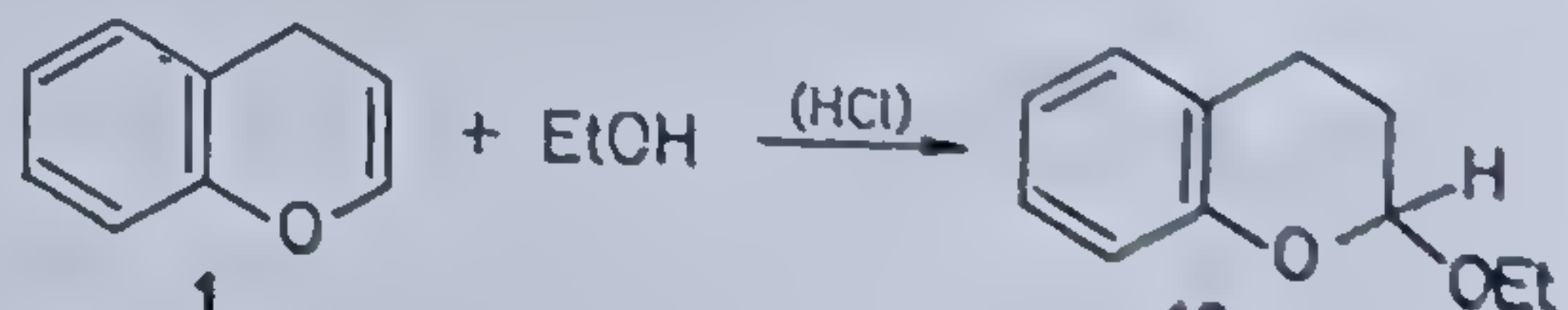
13 1 14

O altă sinteză a 4H-c. este ilustrată de condensarea esterului acetilacetic cu o-hidroxi-benzilidenacetona, urmată de hidroliză şi decarboxilare; 2-metil-4-acetonil-4H-cromena 15 are p.t. 135°C :


CH—CO—CH₃
CH
OH
+
EtO₂C
CH₂
C
O
Me
-2H₂O
-EtOH
H
CH₂—CO—CH₃
Me

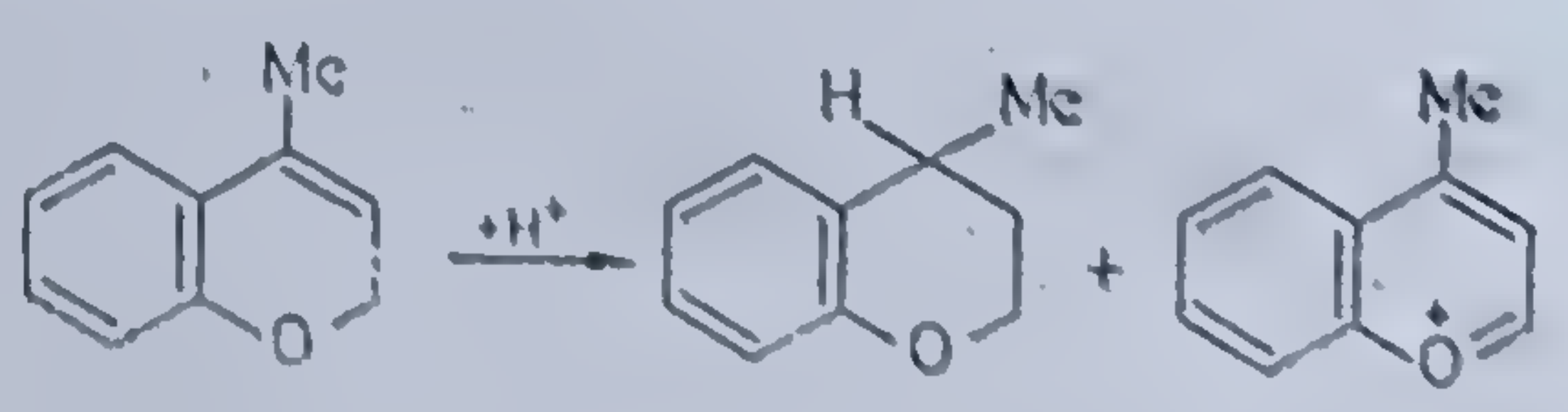
15

4H-Cromanul adiţionează etanol în prezenţă de acid clorhidric gazos dînd 2-etoxicroman 16 :

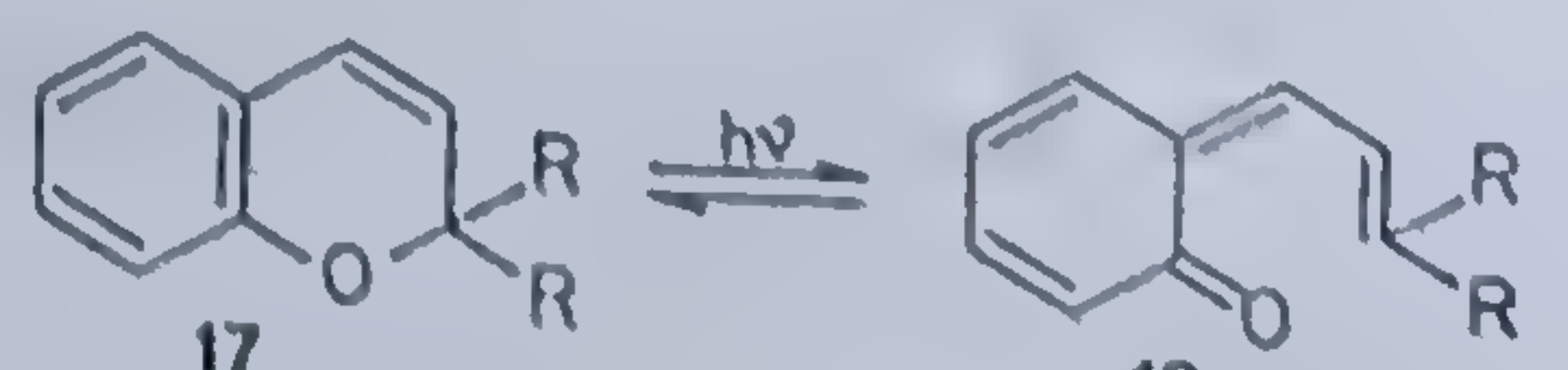

+ EtOH
(HCl)
H
OEt

1 16

În prezenţa acizilor are loc o disproporţionare a 4-metilcrom-3-enei dînd croman şi cromiliu :

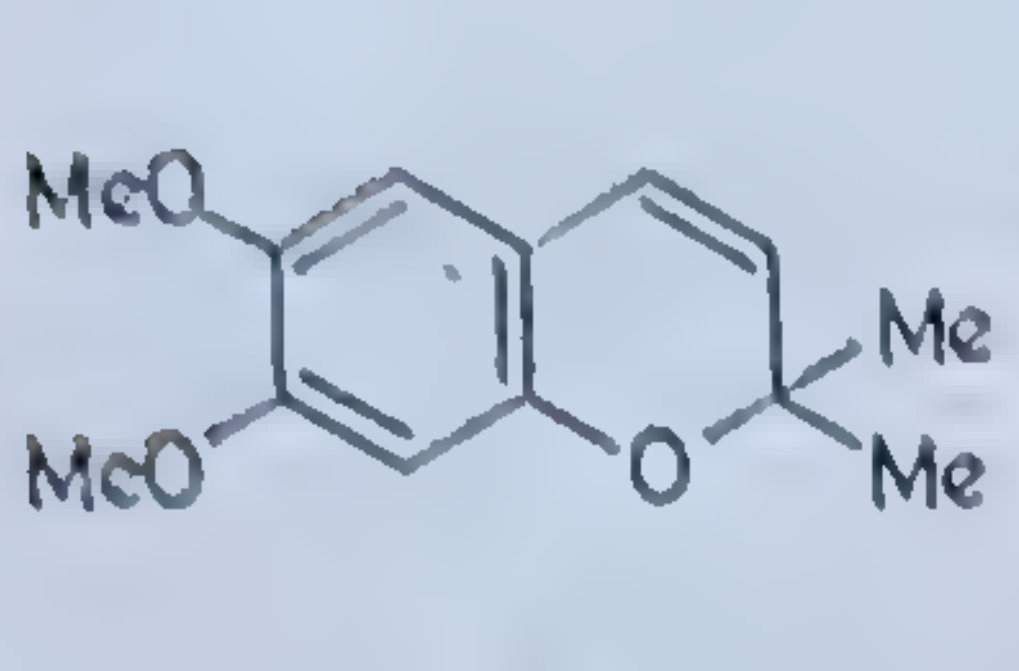


Izomerizarea de valenţă a crom-3-enelor 2,2-disubstituite 17 cu deschidere de ciclu se produce fotochimic, iar închiderea electrociclică a sistemului orto-chinon-metidic 18 are loc termic :

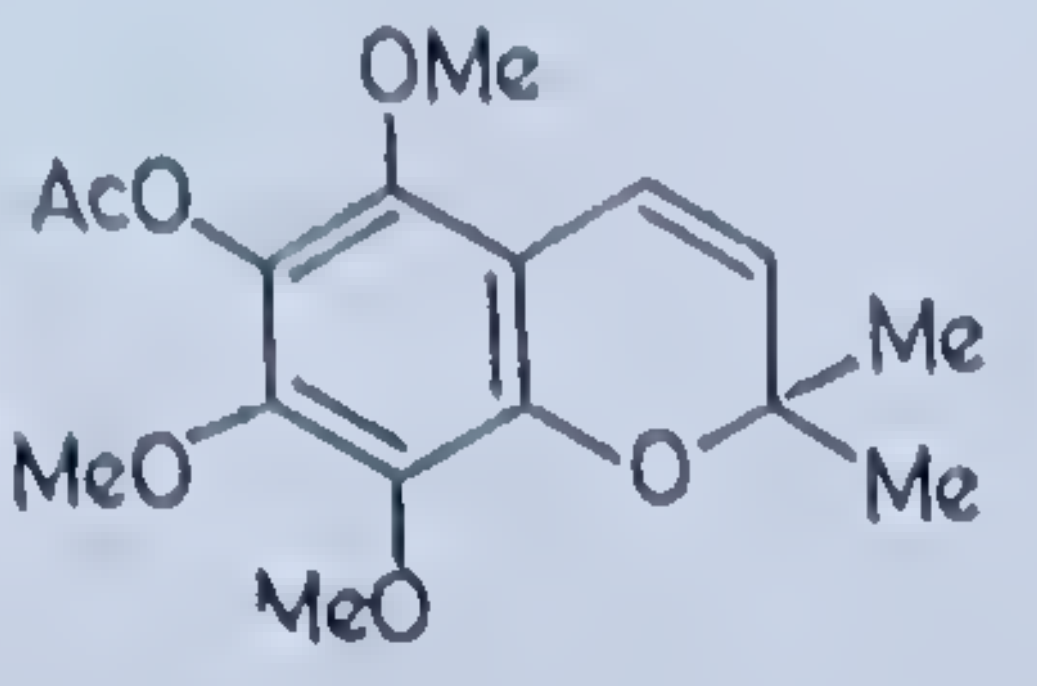


17 18

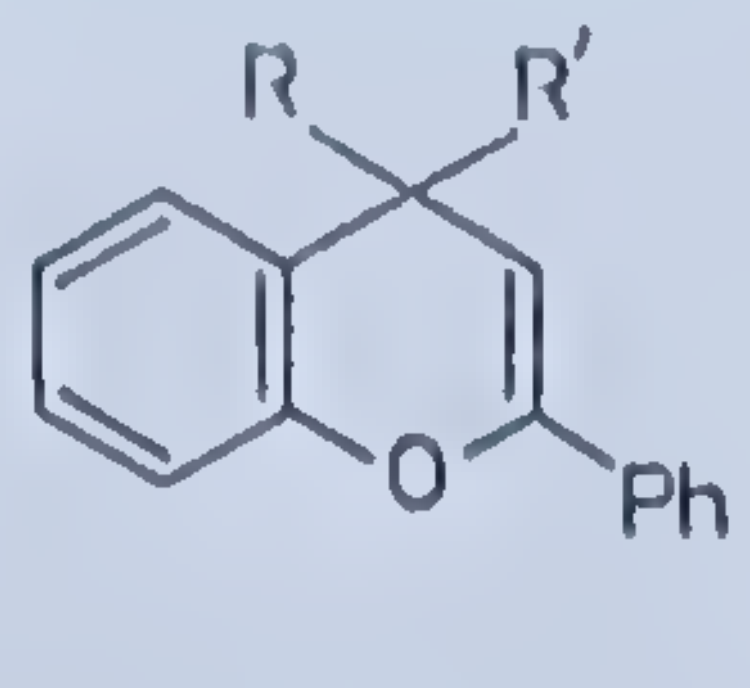
În plante apar diferite c. (de exemplu ageratocromena **19** şi evodiona **20**) şi 4H-flavene **21**:



**19**

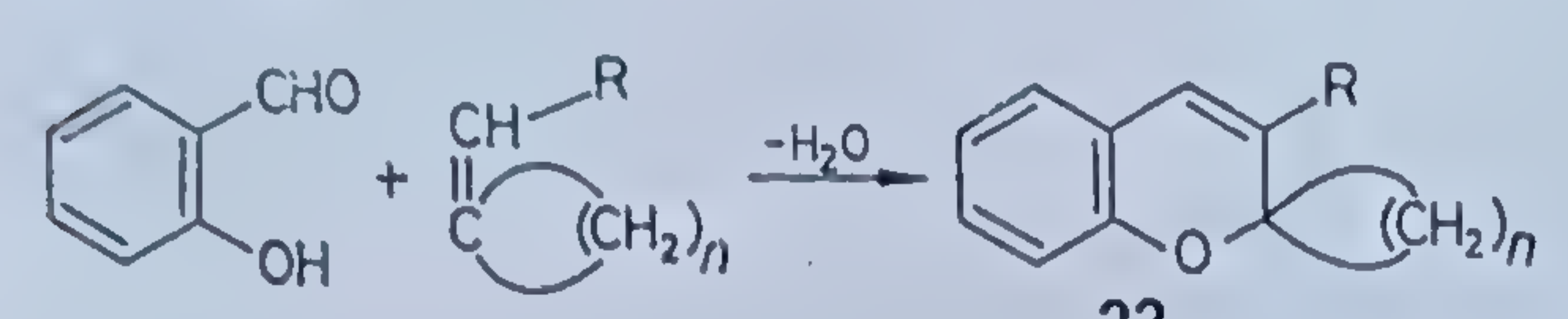


**20**

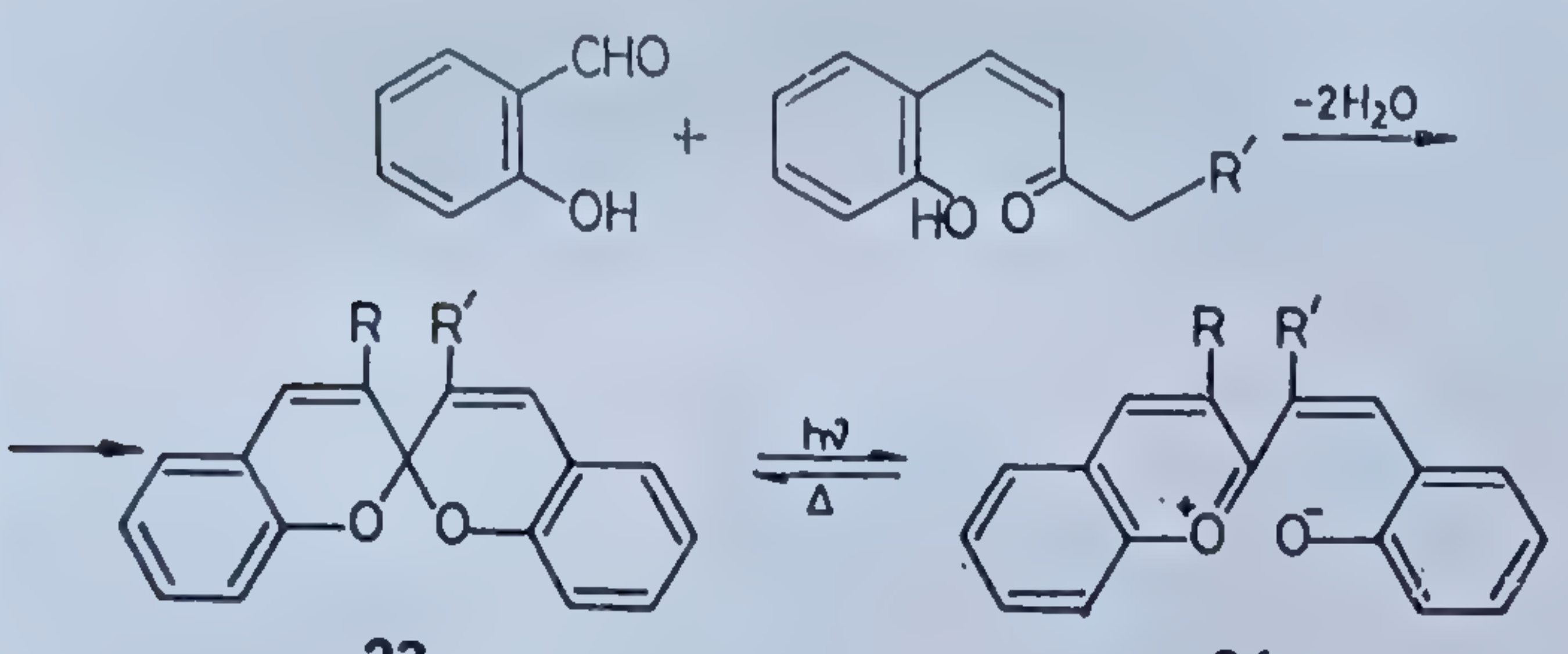


**21**

Numeroase utilizări şi-au găsit spirocromenele **22**, substanţe termocromice şi fotochimice. Ele se obţin plecînd de la salicilaldehidă printr-o reacţie de cicloadiţie; se cunosc şi *bis*-spirani; sub acţiunea luminii, *bis*-spiranii **23** îşi deschid ciclul, formînd compuşi dipolari coloraţi 2-(*orto*-stiriloxi)-cromiliu, **24**:



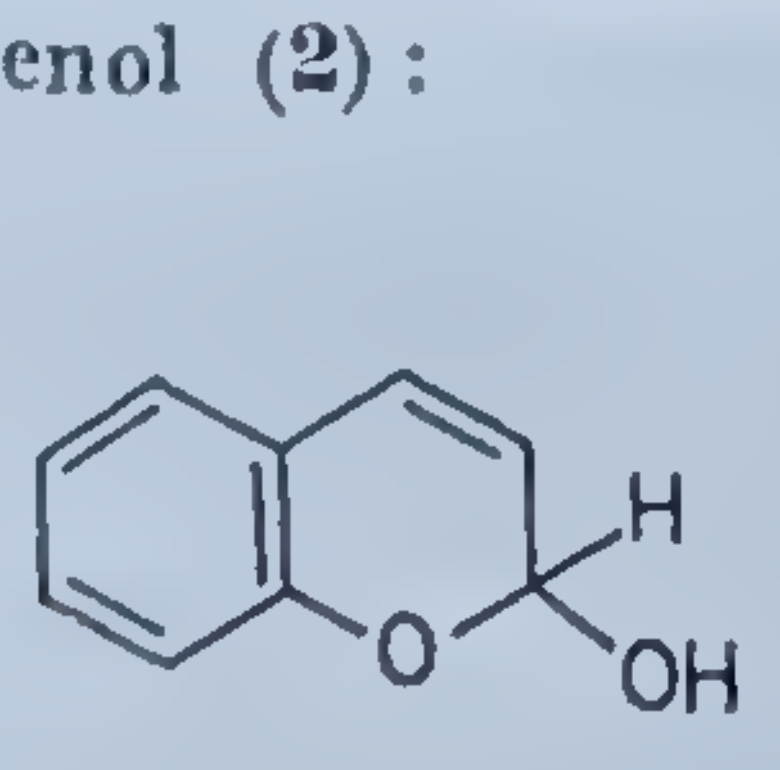
**22**



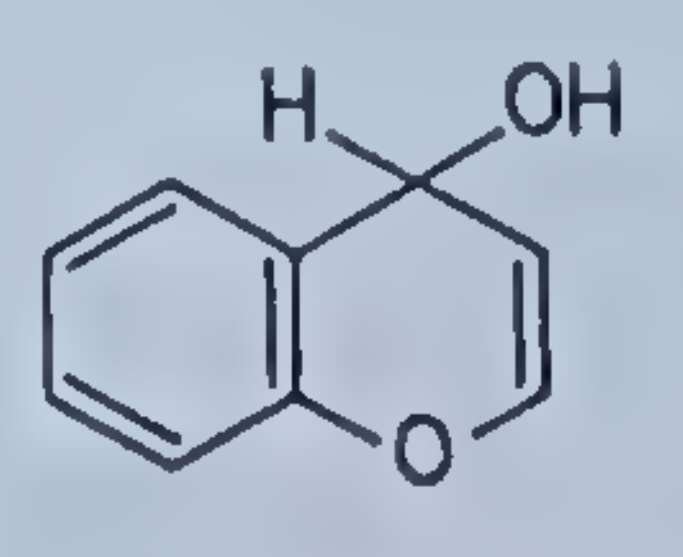
**23** **24**

V. şi *Croman, Cromenoli, Cromiliu*

**CROMENOLI**, hidroxi-derivaţi heterociclici, pseudobaze ale sărurilor de cromiliu. Există doi izomeri, 2-cromenol (**1**) şi 4-cromenol (**2**):

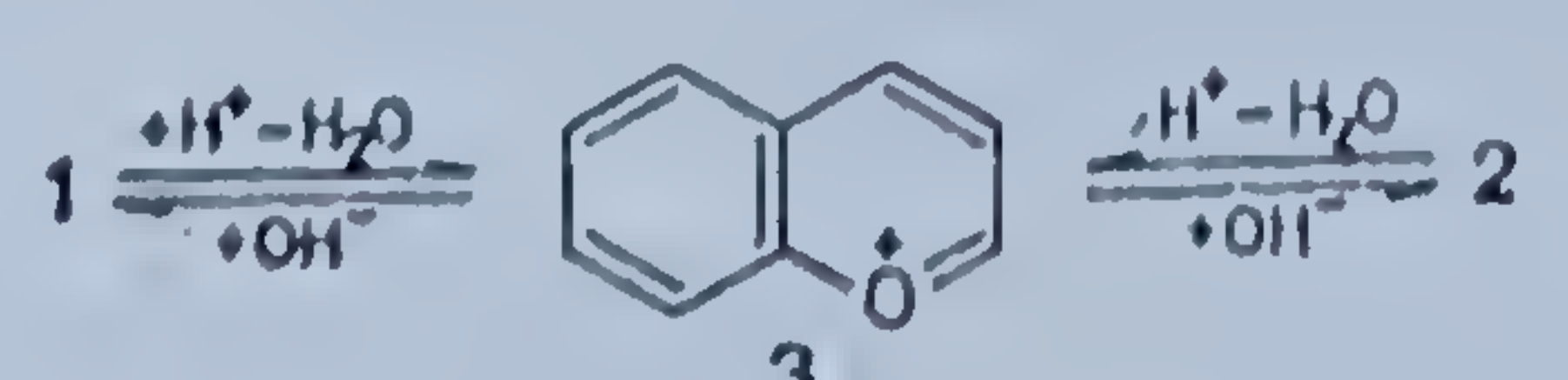


**1**



**2**

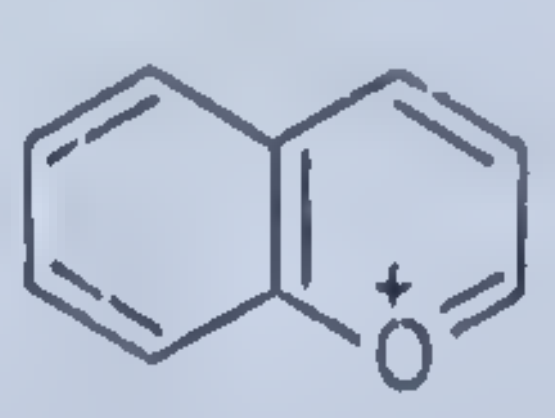
Ei se pot obţine în amestec (predomină **1**) din săruri de cromiliu în mediu alcalin; 2-c. sînt nestabili, deshidratîndu-se uşor la eteri. Altă metodă constă în reducerea 2-, respectiv 4-cromonelor, cînd rezultă c. puri; se poate folosi borohidrură de sodiu în cantităţi strict dozate, sau reducerea catalitică. În mediu acid, ambii c. se deshidratează, dînd săruri de cromiliu (benzo[b]piriliu) **3**:



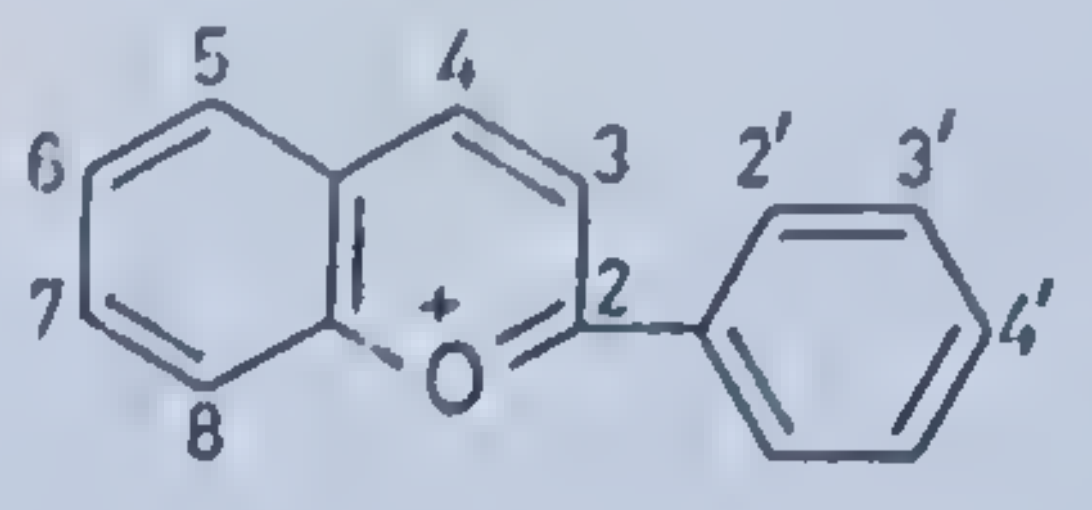
**3**

V. şi *Croman, Cromene, Cromiliu, Cromonă*

**CROMILIU**, cation heterociclic (benzo[b]piriliu, **1**) rezultat prin înlocuirea formală a unei grupe α-CH din naftalină cu un heteroatom $O^+$. Sărurile de 2-fenilcromiliu (flaviliu, **2**), în special cele cu substituenţi hidroxi la grupa fenile reprezintă grupa mare de coloranţi roşii, albaştri sau violeţi din flori şi fructe (antocianidine). De la cuvîntul grecesc *chromos* (culoare) provin termenii cromiliu, croman, cromene, cromone.

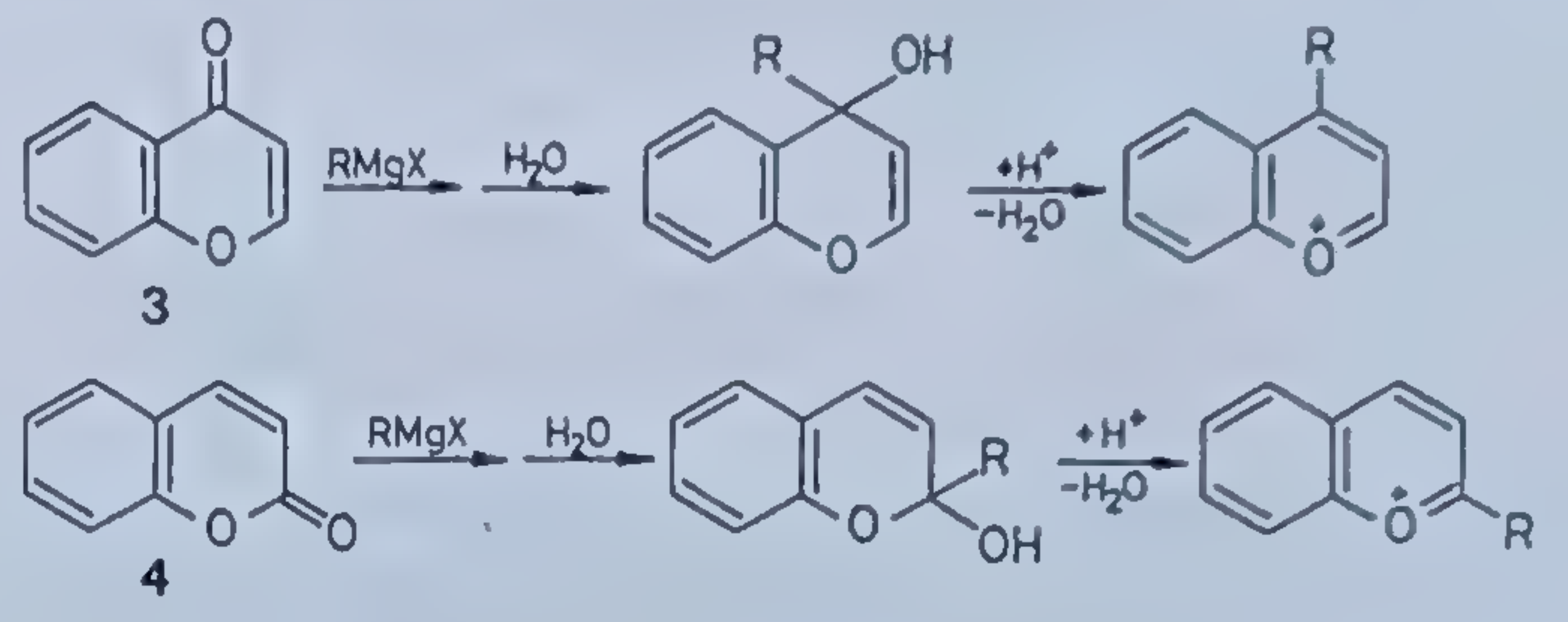


1

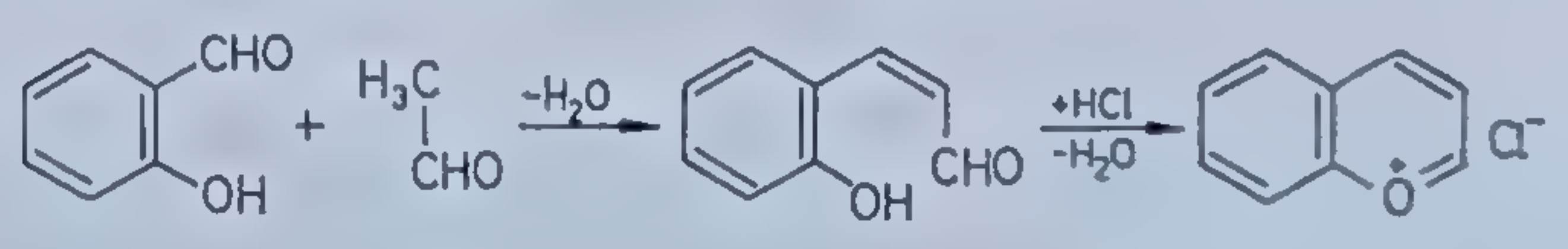


2

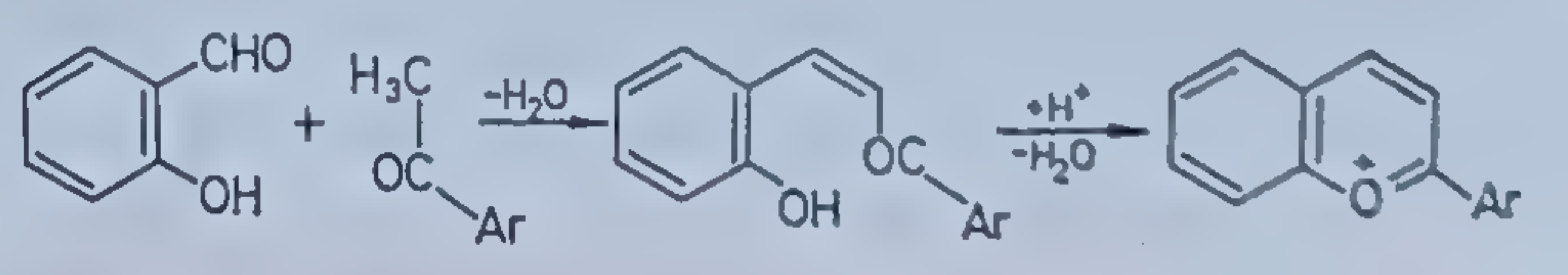
**Sinteze.** Oxidarea în mediu acid a cromanilor care nu au grupe alchil geminale duce la săruri de c. Reacţia cromonelor **3** şi a cumarinelor **4** cu compuşi organomagnezieni duce la cromenoli care în mediu acid dau săruri de c. (R. Willstätter):



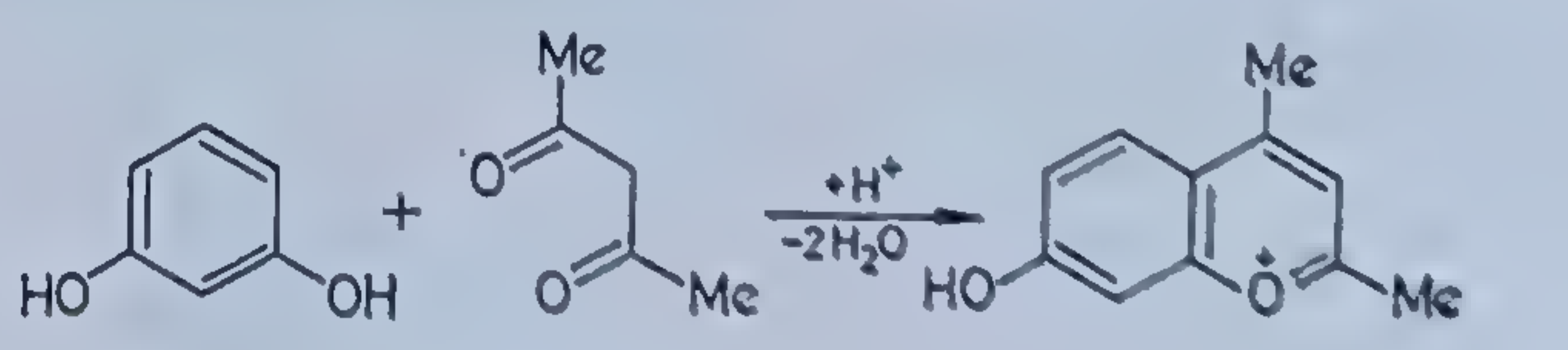
O altă sinteză pleacă de la *o*-hidroxi-benzaldehide (de exemplu salicilaldehida) şi de la aldehide sau cetone avînd o grupă metil activă (de exemplu acetaldehidă, Decker, 1906):



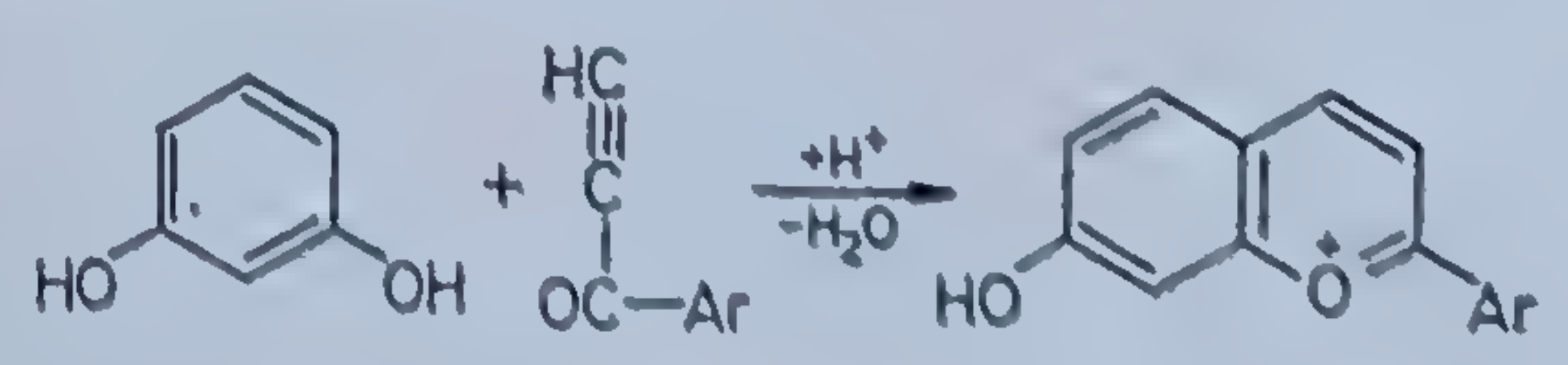
Analog, R. Robinson a elaborat o sinteză a sărurilor de flaviliu plecînd de la salicilaldehidă şi *p*-hidroxi- sau dihidroxi-acetofenone:



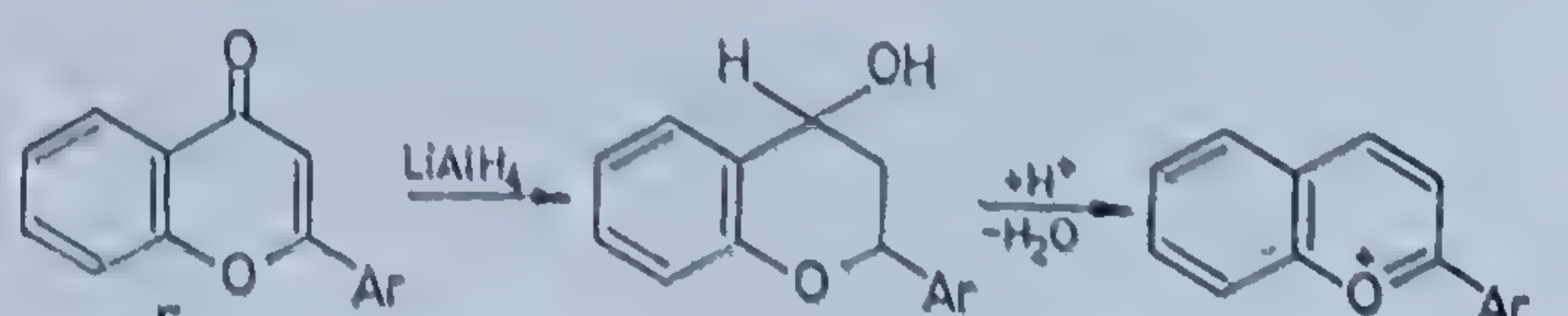
Resorcinolul se condensează cu acetilacetona, ducînd la săruri de 2,4-dimetil-7-hidroxicromiliu:



Analog se comportă cetonele acetilenice:



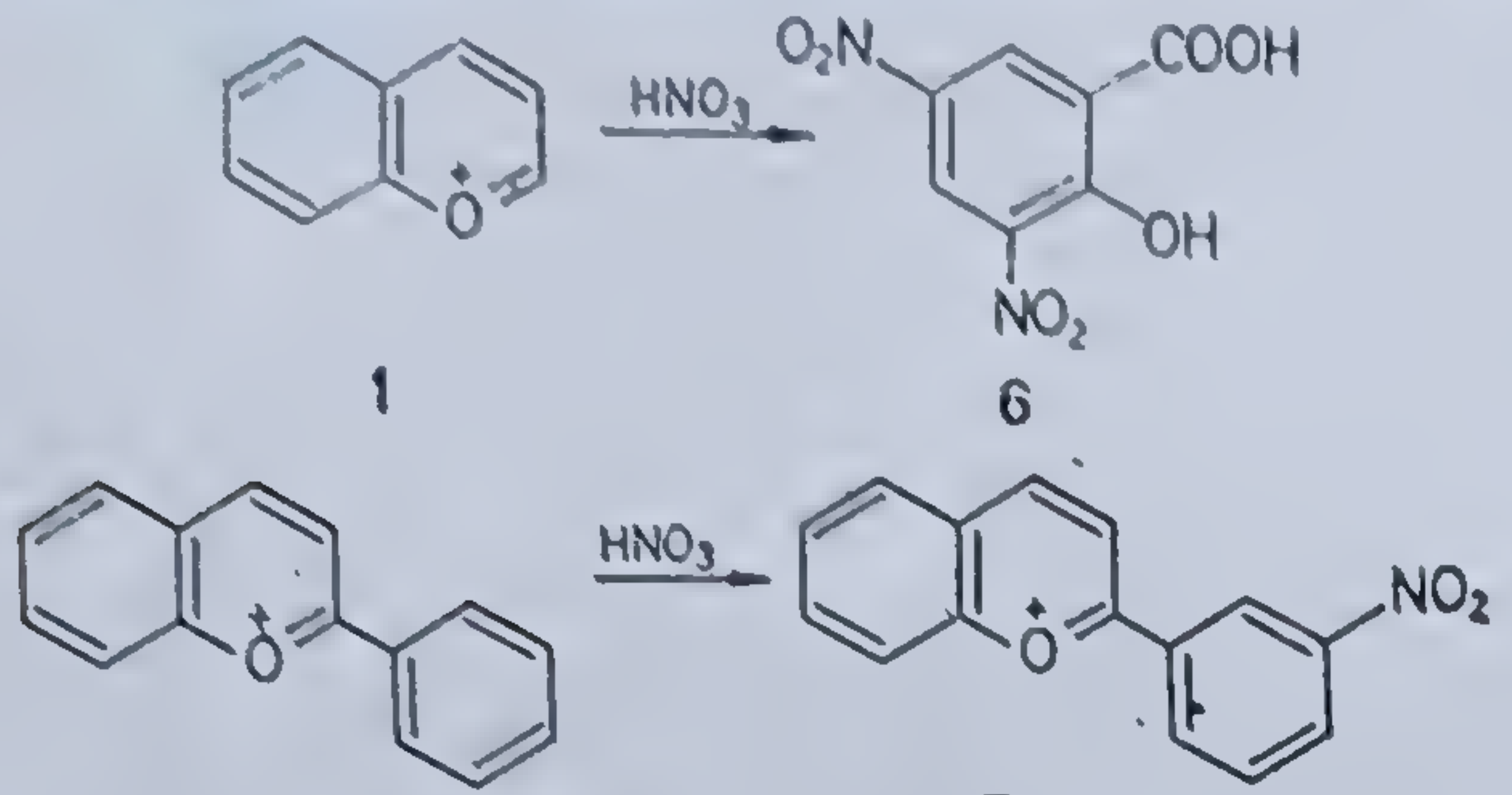
Reducerea flavonelor **5** în mediu acid duce la săruri de 2-fenilcromiliu (flaviliu):



5

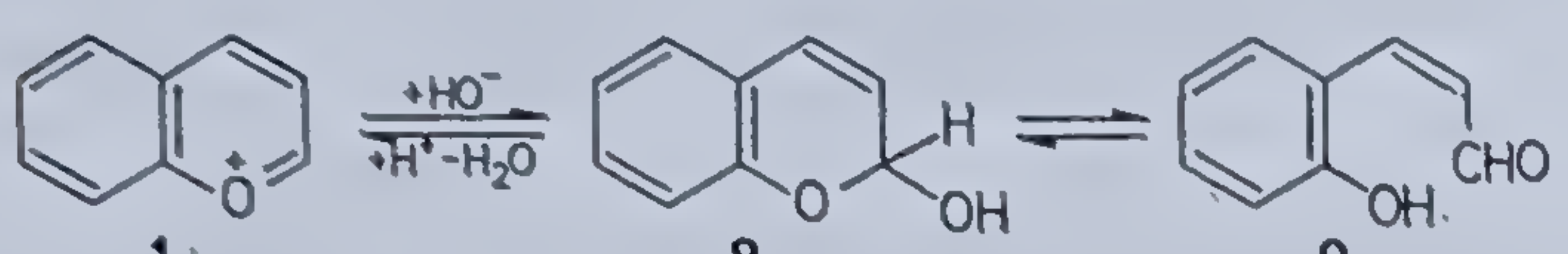
**Reacţii.** Reducerea catalitică duce la cromene şi apoi la cromani (Fonseka, 1947). Nitrarea clorurii de c. dă acid 4,6-

dinitrosalicilic, **6**, cu ruperea inelului de piriliu, dar sărurile de flaviliu se nitrează în poziţia *meta* a ciclului 2-fenil (**2**→**7**) :



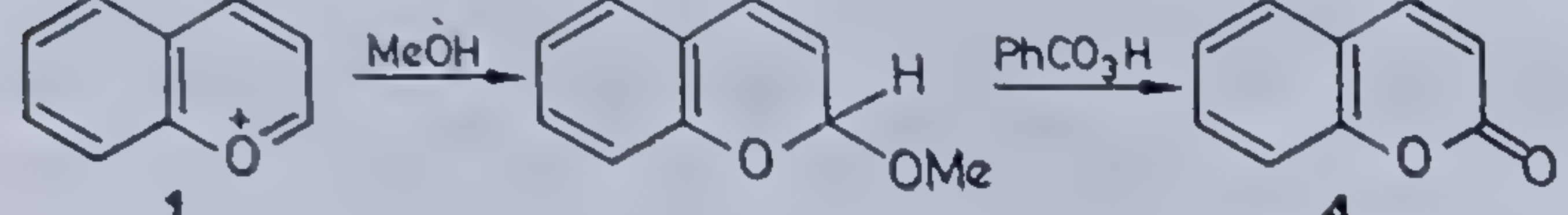
1 6 2 7

În mediu bazic are loc adiţia hidroxilului în poziţia 2 : rezultă un cromenol **8** (pseudobază) care-şi deschide reversibil ciclul, ducînd la *orto*-hidroxichalconă **9** :



1 8 9

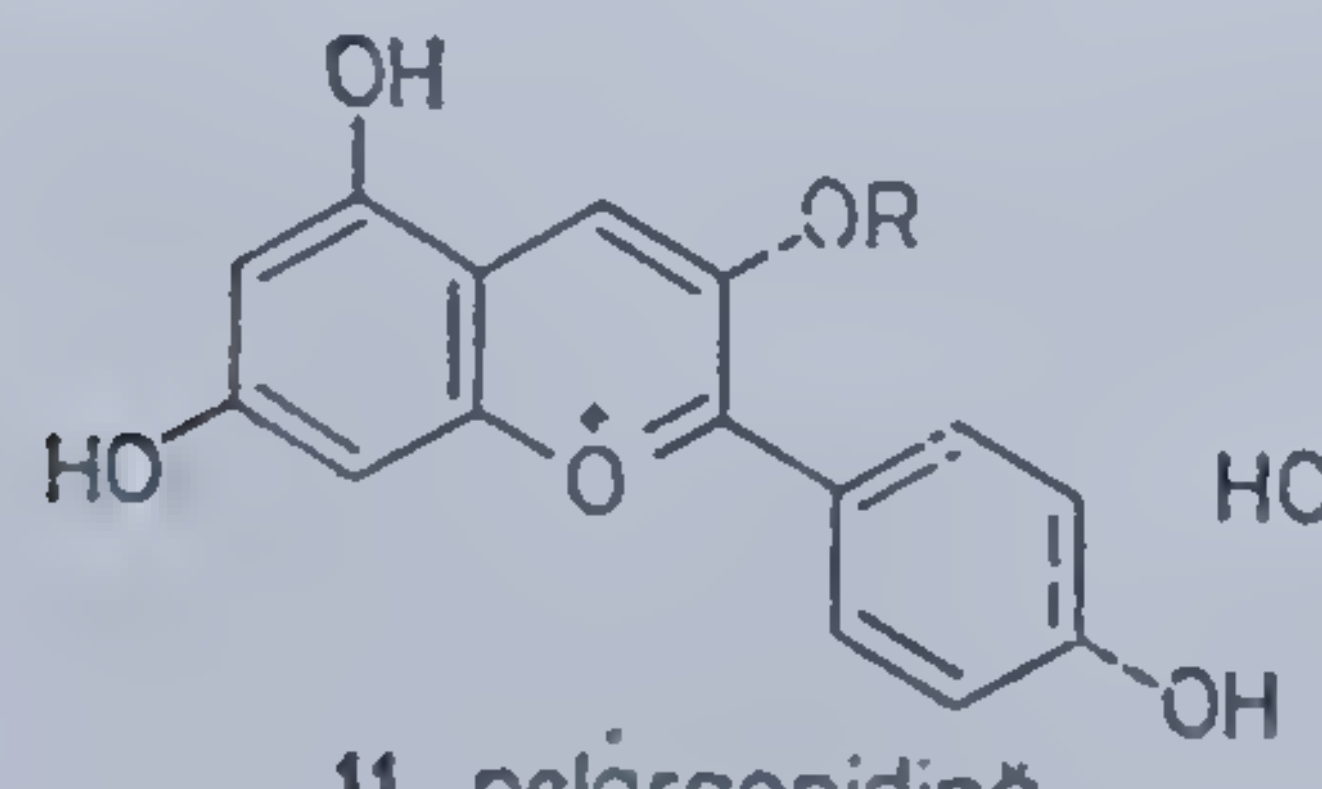
Oxidarea obişnuită distruge heterociclul oxigenat, dar eterii pseudobazelor (**10**) se pot oxida cu acid perbenzoic la cumarine, **4** (P. Karrer) :



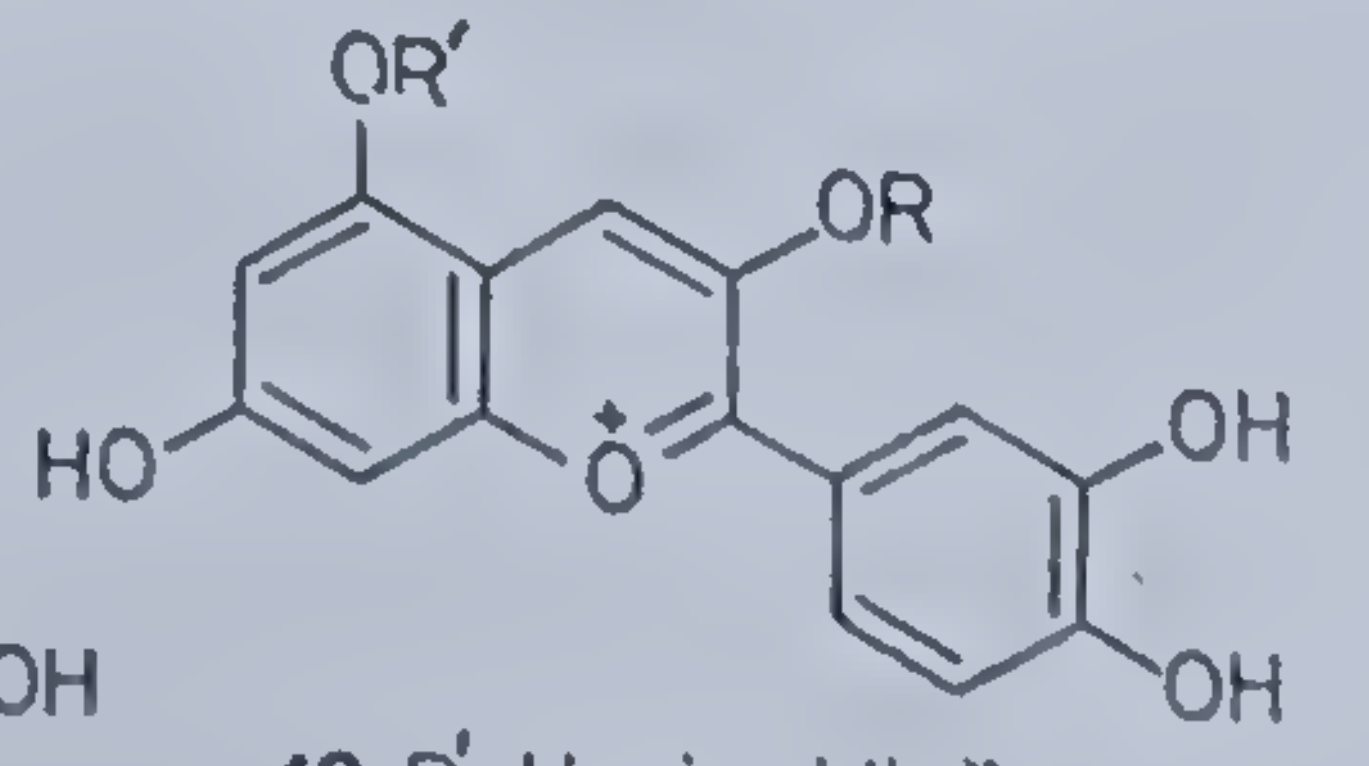
1 4

10

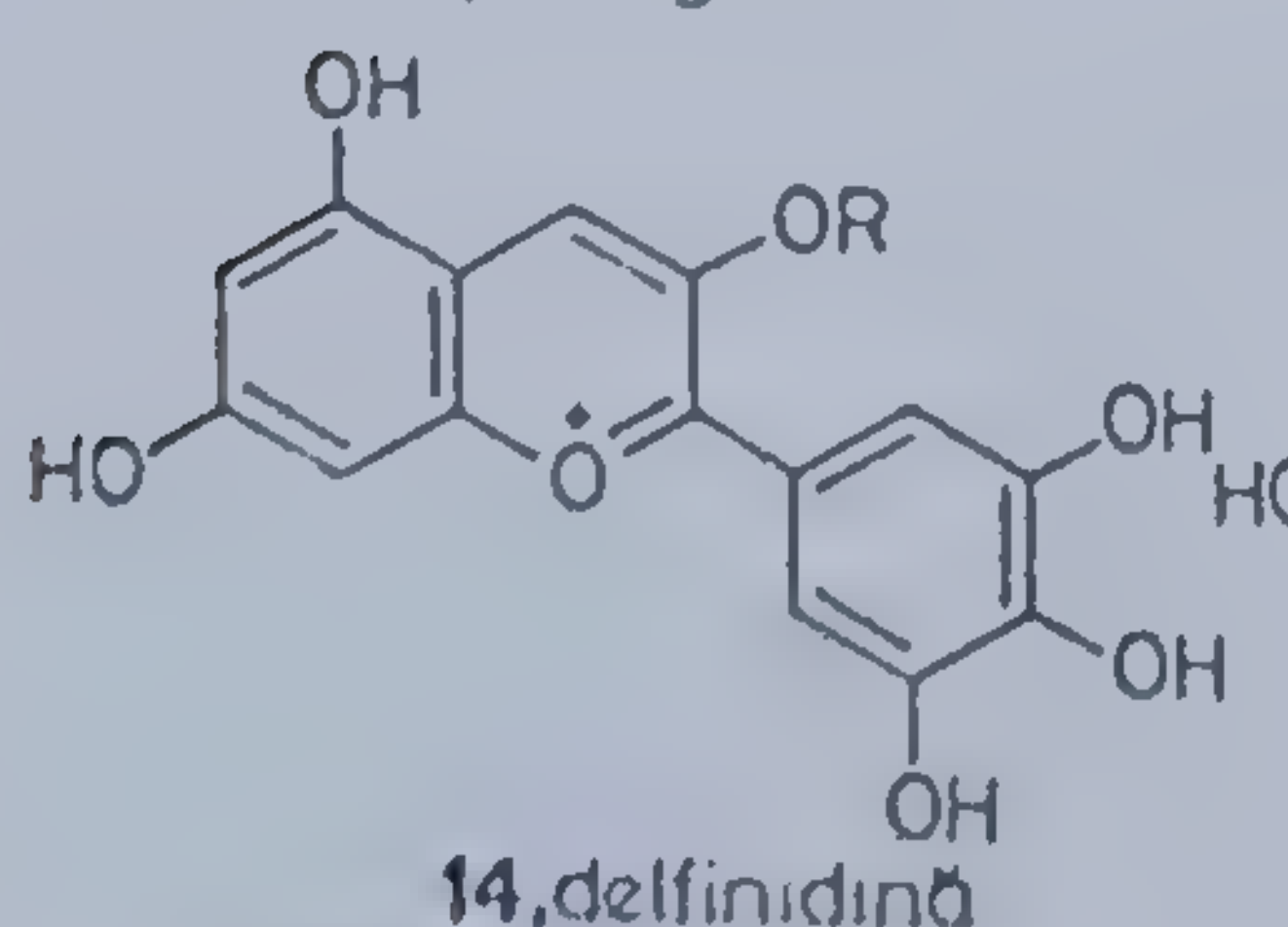
Spre deosebire de sărurile de piriliu sau de izocromiliu, sărurile de c. nu reacţionează cu amoniac spre a da chinoline (oxigenul fenolic nu se poate înlocui cu un heteroatom azotat). Dintre antecianidine (R. Willstätter, R. Robinson) vor fi citate substanţele **11**—**18**, pentru care R = H în structurile cu denumirile următoare. În plante şi fructe se găsesc antociani, adică glicozidele acestor substanţe, în care grupa R este un rest de monozaharidă sau dizaharidă, de exemplu **19**, glucozida pelargonidinei **11** :



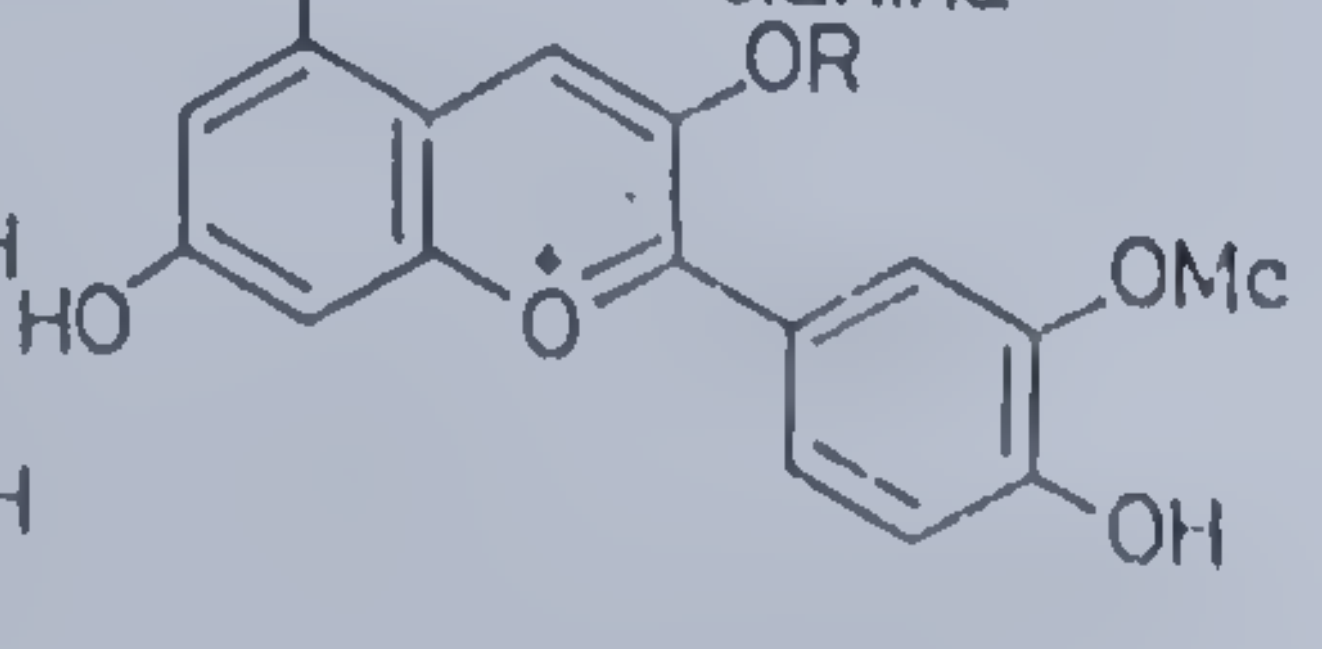
11, pelargonidină



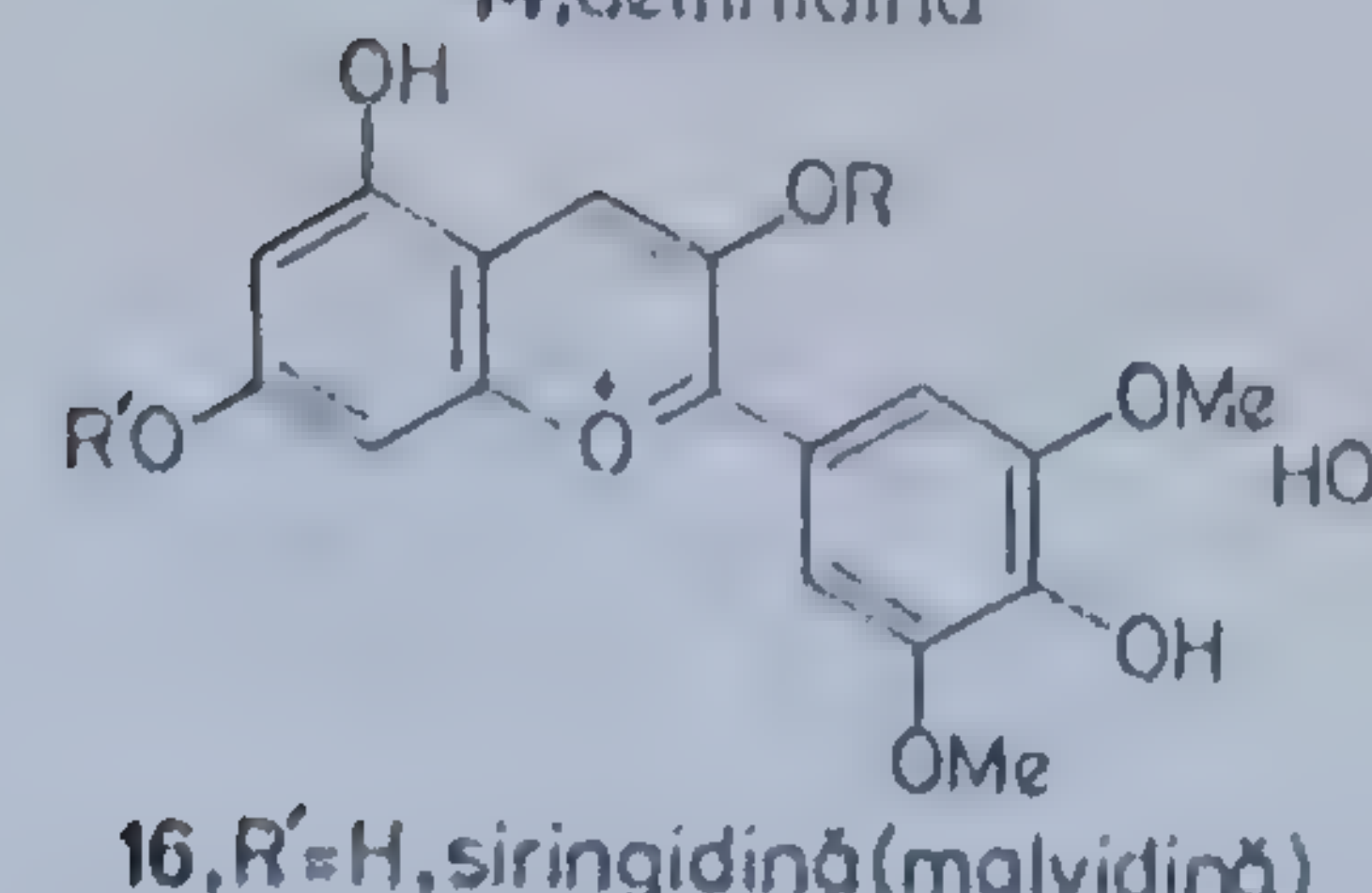
12, R'=H, cianidină
13, R=R'=β-glucozido, cianină



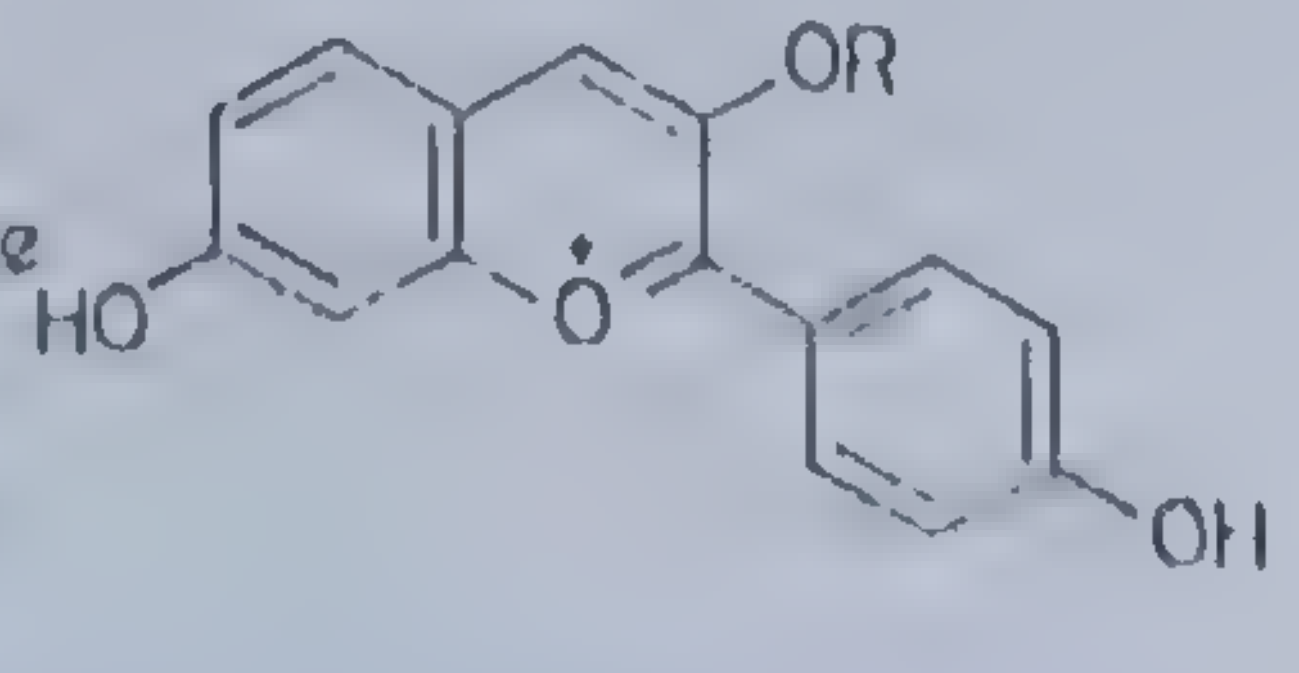
14, delfinidină



15, peonidină

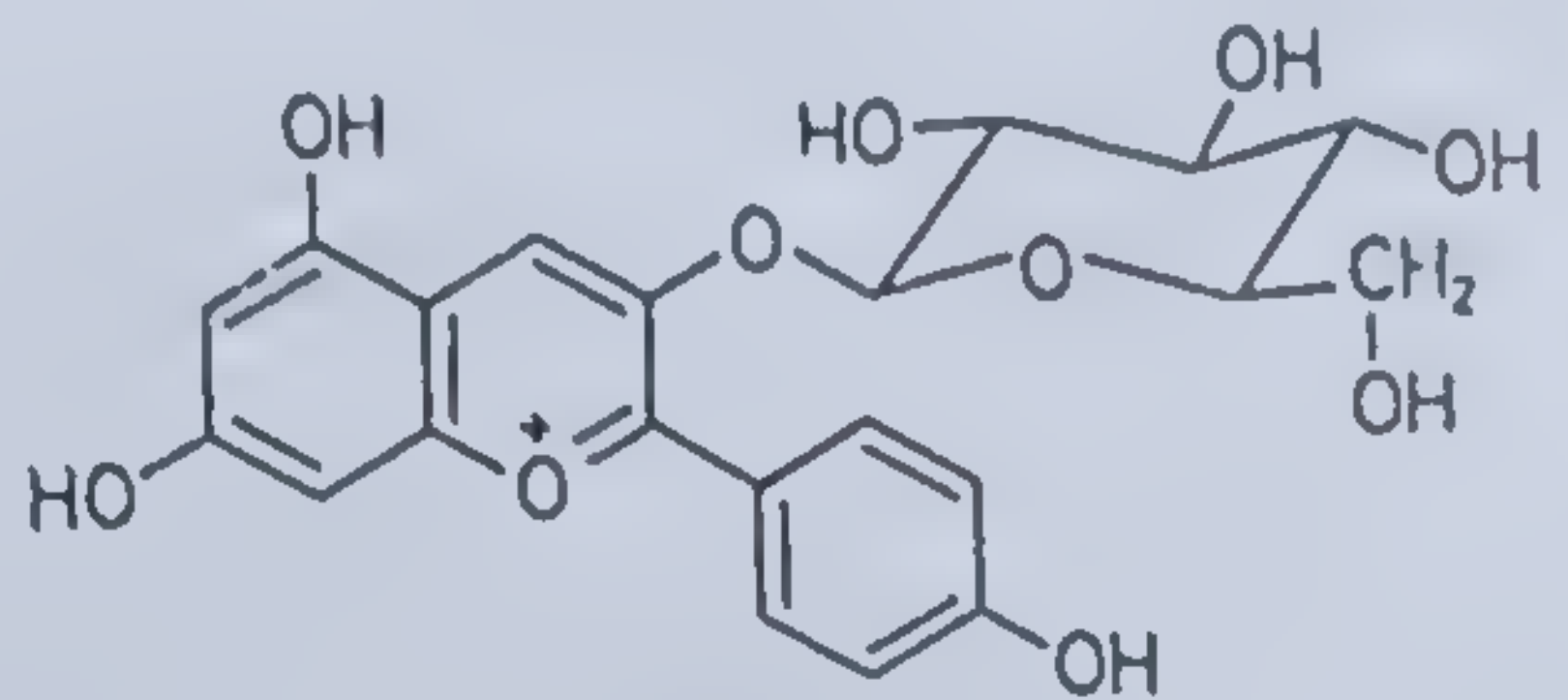


16, R'=H, siringidină (malvidină)
17, R'=Me, hirsutidină

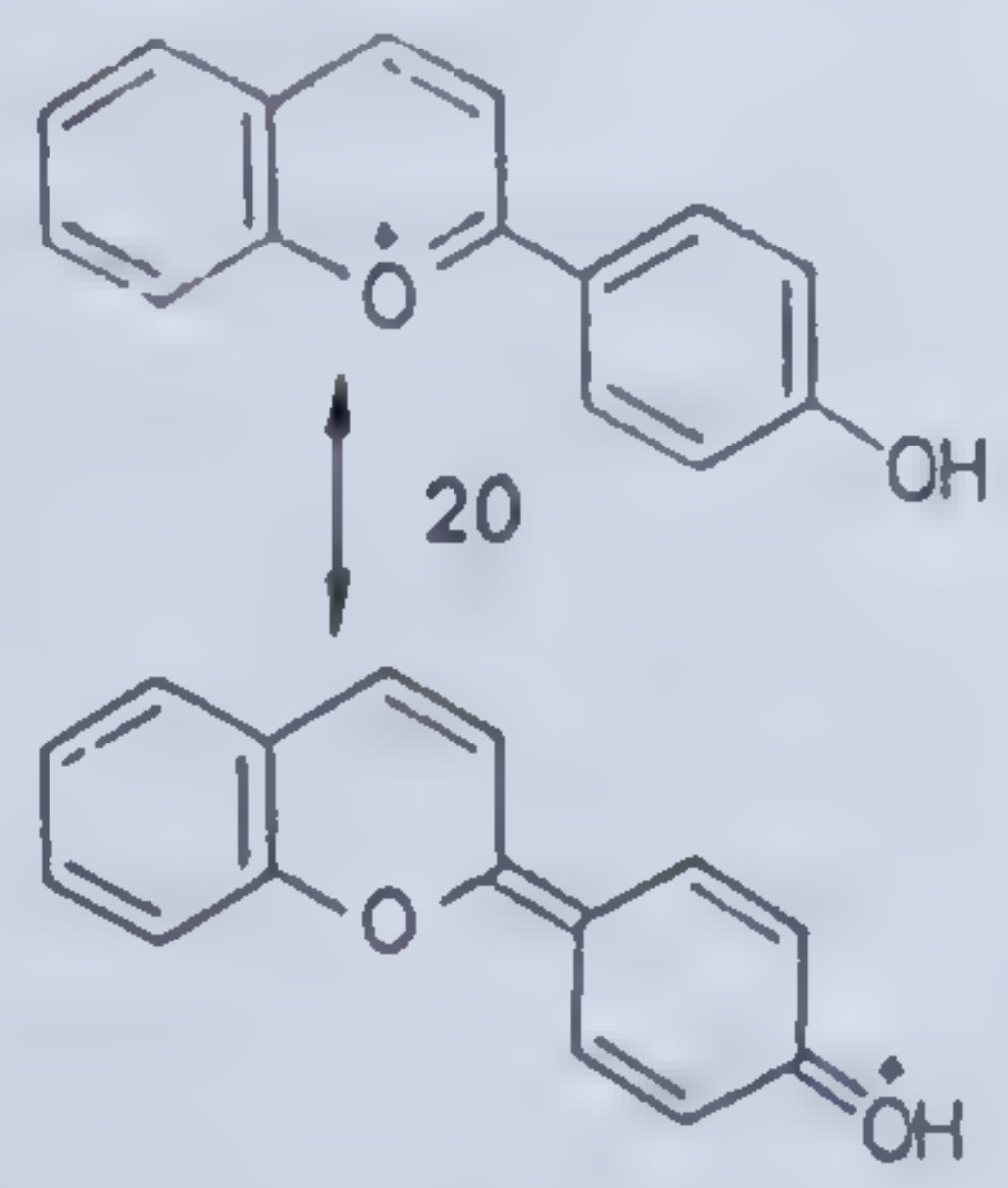


18, apigenidină

În trandafir se găseşte cianina **13**, o diglicozidă a cianidinei, **12**, la care este eterificată şi grupa 5-OH :

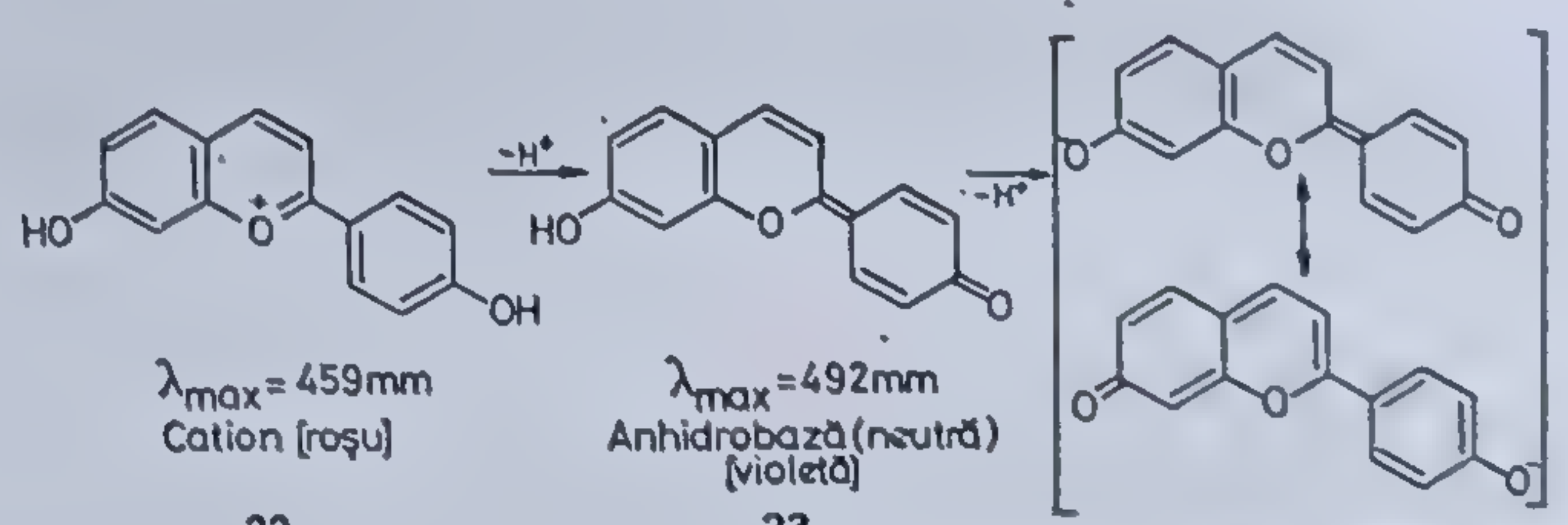


19



21

Culoarea antocianidinelor se explică prin delocalizarea electronilor în sistemul oxoniabifenilic (**20**↔**21**). Variaţia culorii de la roşu la albastru se datorează nu atît diferitelor zaharide posibile, cît faptului că în plantă pot exista fie sărurile **22** (cu anion clorură etc.), fie „anhidrobazele" **23**, neutre, cu cromofor chinonic, rezultate prin deprotonarea hidroxilului fenilic din poziţia 4'. La trecerea de la forma cationică la anhidrobaza corespunzătoare are loc o deplasarea batocromă a maximului de absorbţie în vizibil, iar la tratarea cu baze tari, se formează, cu o nouă deplasare batocromă, anionul **24**, în care delocalizarea nu este mărginită la sistemul bifenilic (ca la cation sau anhidrobază), ci cuprinde şi inelul benzo al benzopiranului :

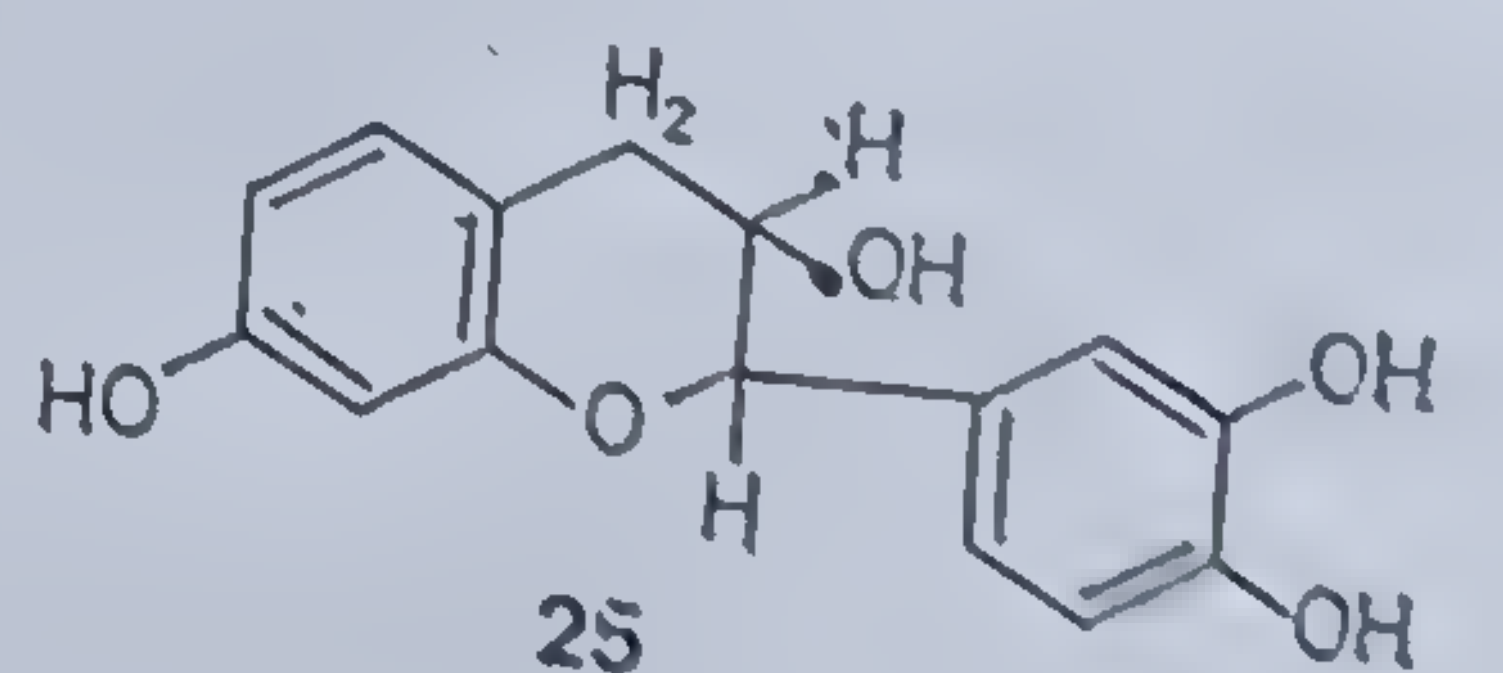


$\lambda_{max}$= 459mm
Cation [roşu]
22

$\lambda_{max}$=492mm
Anhidrobază (neutră)
[violetă]
23

$\lambda_{max}$=537mm
Anion [albastru]
24

Reducerea catalitică cu $LiAlH_4$ a antocianidinelor duce la catechine, de exemplu **25**, care sînt derivaţi ai 2-fenilcromanului. Din unele plante au fost izolate catechine optic active (de exemplu din lemnul de *Acacia catechu*) :



25

Topirea alcalină (cu hidroxid de sodiu sau de bariu) a antocianidinelor **11**—**17** duce la fluoroglucină şi acizi hidroxibenzoici ; analog decurge şi topirea alcalină a catechinelor. Catechinele sînt solubile în apă şi alcool, dar greu solubile în dizolvanţi nepolari ; prin condensare intermoleculară (în plantă sau *in vitro* cu acizi, ori la cald) duc la taninuri catechinice, folosite pentru tăbăcirea pielii.

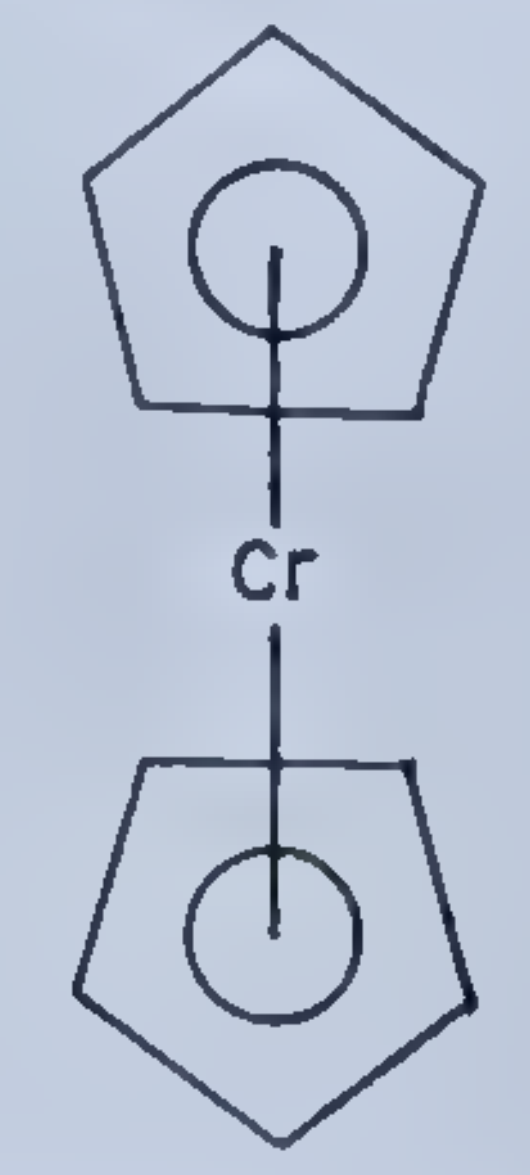
V. şi *Croman, Cromene, Cromenoli*

**CROMIŢI**, combinaţii ale cromului (III), din grupa spinelilor de tipul $M^I_2Cr_2O_4$ unde $M^I$= Li, Cu, sau de tipul $M^{II}Cr_2O_4$ unde $M^{II}$= Be, Mg, Ca, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd. Sintetic se obţin prin topirea oxidului de crom (III) cu oxizi, hidroxizi sau carbonaţi ai altor metale. Se găsesc în natură sub forma unor specii minerale denumite spineli cromiferi sau cromite, dintre care cele mai importante sînt : cromatul propriu-zis $FeCr_2O_4$, magnocromatul $(Mg,Fe)Cr_2O_4$, alumocromitul

$Fe(Cr, Al)_2O_4$ şi crompicotitul (Mg, Fe) $(Cr, Al)_2O_4$. Compoziţia lor variază în limite foarte largi: 18—62% $Cr_2O_3$, 0—18% FeO, 6—16% MgO, 0—33% $Al_2O_3$ şi 2—30% $Fe_2O_3$. Uneori mai conţin mici cantităţi de $TiO_2$, $V_2O_3$, MnO, ZnO, NiO, CoO şi CaO. Cristalizează în sistemul cubic sub formă de octaedre mici. De obicei se prezintă sub formă de granule rotunjite sau neregulate şi în agregate granulare compacte. Culoarea spinelilor cromiferi este neagră, iar în secţiuni subţiri, roşie intens sau roşie-brună. Urma este brună, prezintă luciu metalic, nu clivează, iar *d* 5,5—7,5. Varietăţile bogate în FeO şi $Fe_2O_3$ prezintă proprietăţi magnetice. Aceste minerale se întîlnesc frecvent în rocile magmatice ultrabazice sub formă diseminată sau de concentraţii compacte. **C.** reprezintă singura materie primă pentru obţinerea ferocromului folosit ca adaus la fabricarea oţelurilor speciale de crom şi cu crom şi nichel. O parte din aceste elemente se folosesc în industria chimică la fabricarea bicromaţilor, a pigmenţilor anorganici, în industria pielăriei, precum şi la fabricarea cărămizilor refractare.

În ţara noastră, zăcăminte de **c.** se găsesc în serpentinele din sudul Banatului. Dintre zăcămintele din alte ţări, se remarcă cele din U.R.S.S. (Ural, Transcaucazia), Rhodesia, Turcia şi Cuba.

**CROMOCEN,** bis(ciclopentadienil)crom, $Cr(C_5H_5)_2$, complex de tip sandwich. A fost preparat prin descompunerea termică a combinaţiei $[Cr(NH_3)_6](C_5H_5)_3$ (E. O. Fischer, W. Hafner, 1953), prin reacţia dintre cromhexacarbonil, $Cr(CO)_6$, şi ciclopentadienă, sau prin tratarea $CrCl_3$ cu ciclopentadienilsodiu în tetrahidrofuran.



**C.** formează cristale rubinii, p.t. 173°C, care sublimează în vid înaintat la 60...80°C. În absenţa oxigenului este stabil pînă la 300°C. Cu acizii formează soluţii albastre care se descompun repede. Reacţionează cu iodul formînd iodura verde $Cr(C_5H_5)_2I$, solubilă în solvenţi organici. Cu clorura feroasă schimbă ligandul, formînd ferocen cu randament bun:

$$Cr(C_5H_5)_2 + FeCl_2 \rightarrow Fe(C_5H_5)_2 + CrCl_2$$

Încălzit în atmosferă de monoxid de carbon sub presiune, formează derivaţi micşti crom-carbonilici şi în final crom hexacarbonil:

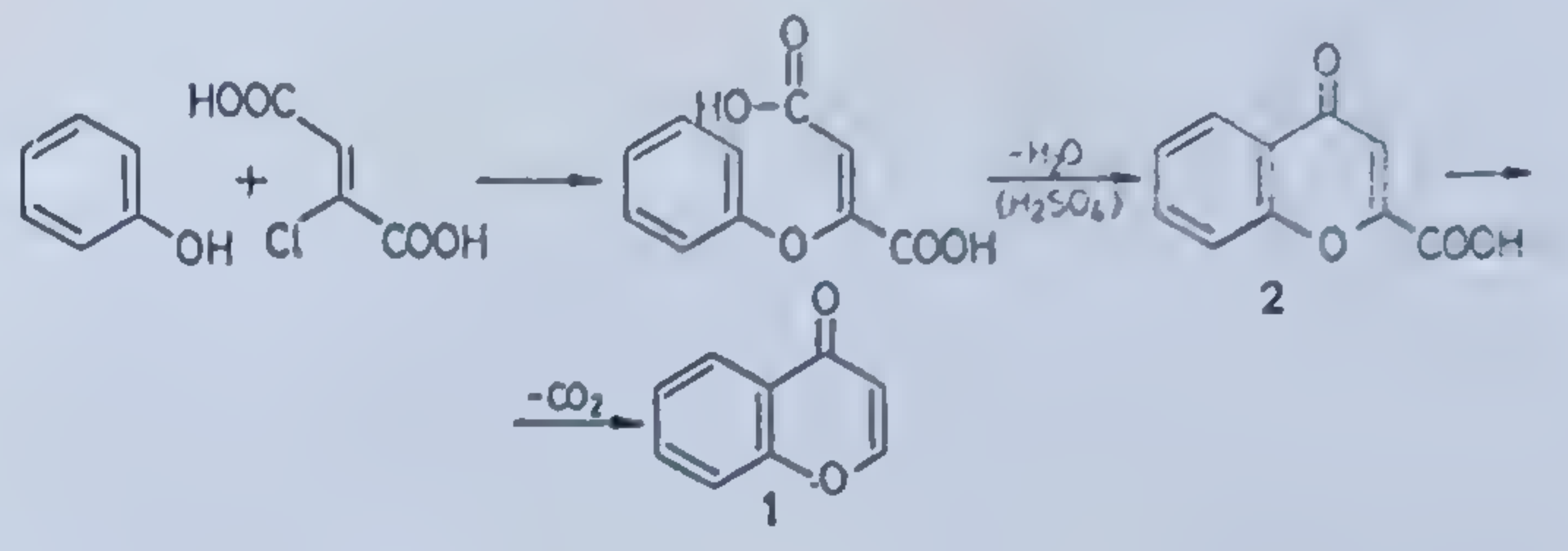
$$CO + Cr(C_5H_5)_2 \xrightarrow[100\ at]{110°C} (C_5H_5)_3Cr_2(CO)_3 \xrightarrow{150...170°C}$$
$$\rightarrow [C_5H_5Cr(CO)_3]_2 \xrightarrow{250°C} Cr(CO)_6$$

**C.** se oxidează uşor şi în stare fin divizată se autoaprinde la aer. Prin reacţie cu tetraclorura de carbon este oxidat în ionul de cromoceniu, obţinut sub forma sării

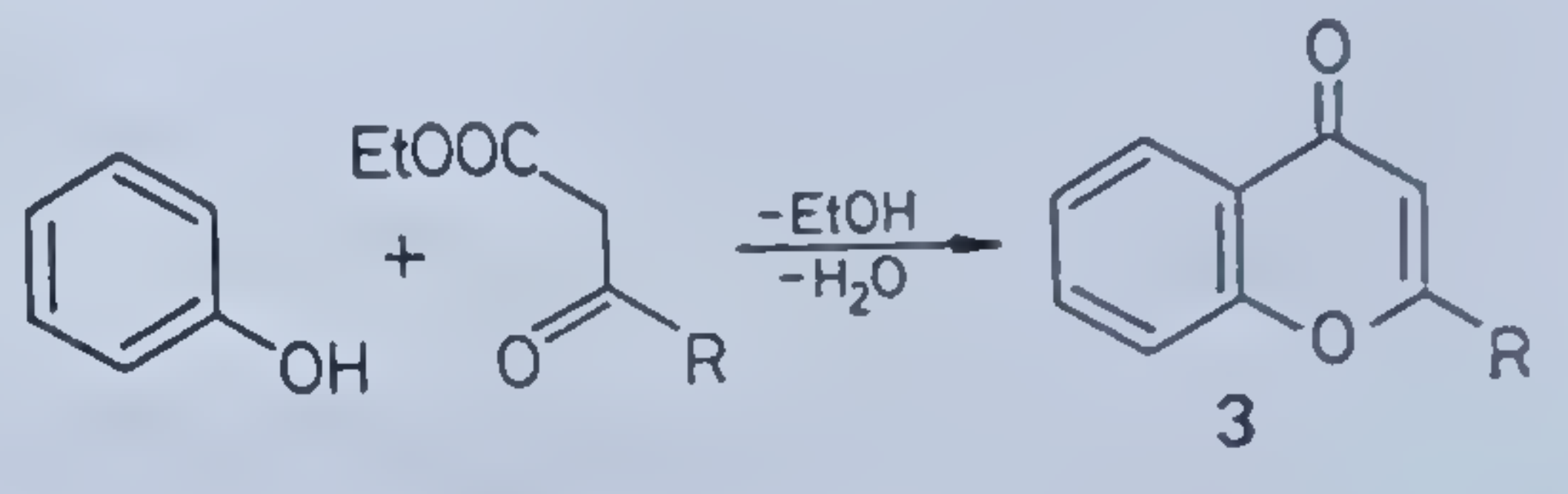
$$[(C_5H_5)_2Cr]^+ [C_5H_5CrCl_3]^-$$

*Bibl.*: Nesmeianov, A. N., Kocheshkov, K. A., (ed.), *Metodi elementoorganiceskoi himii. Tipi elementoorganiceskih soedinenii perehodnih metallov*, vol. 2, Nauka, Moskva, 1975, cap. 9.

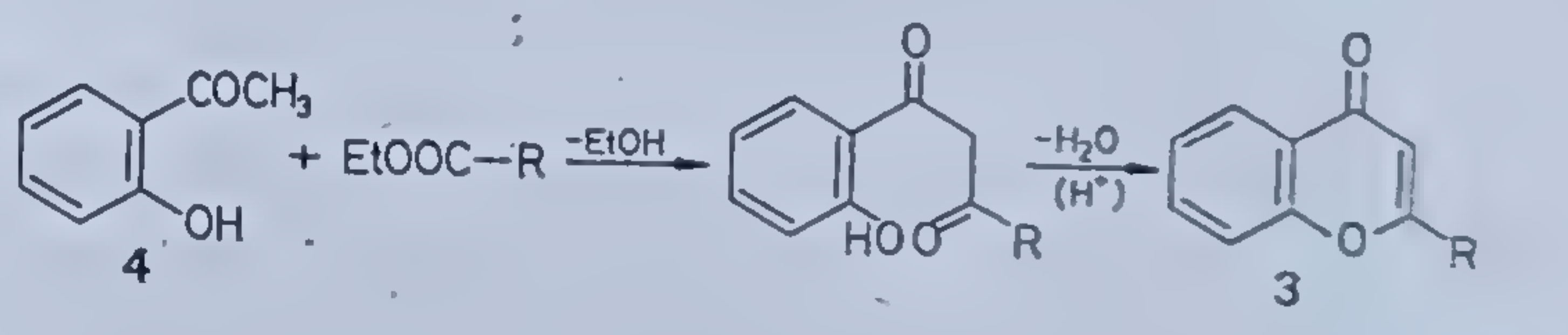
**CROMONĂ, 1,** benzo-4H-pironă, compus heterociclic preparat în 1902 de von Kostanecki (izomer cu cumarina), cu p.t. 59°C, cristale incolore care se dizolvă în acid sulfuric, cu fluorescenţă albastră. Unii derivaţi ai **c.** apar în plante. Sinteza lui von Kostanecki (1902) pleacă de la fenol şi clorofumarat de etil care dau acid fenoxifumaric; acesta se ciclizează cu acid sulfuric formînd acid 2-cromon-carboxilic, **2**, care se decarboxilează:



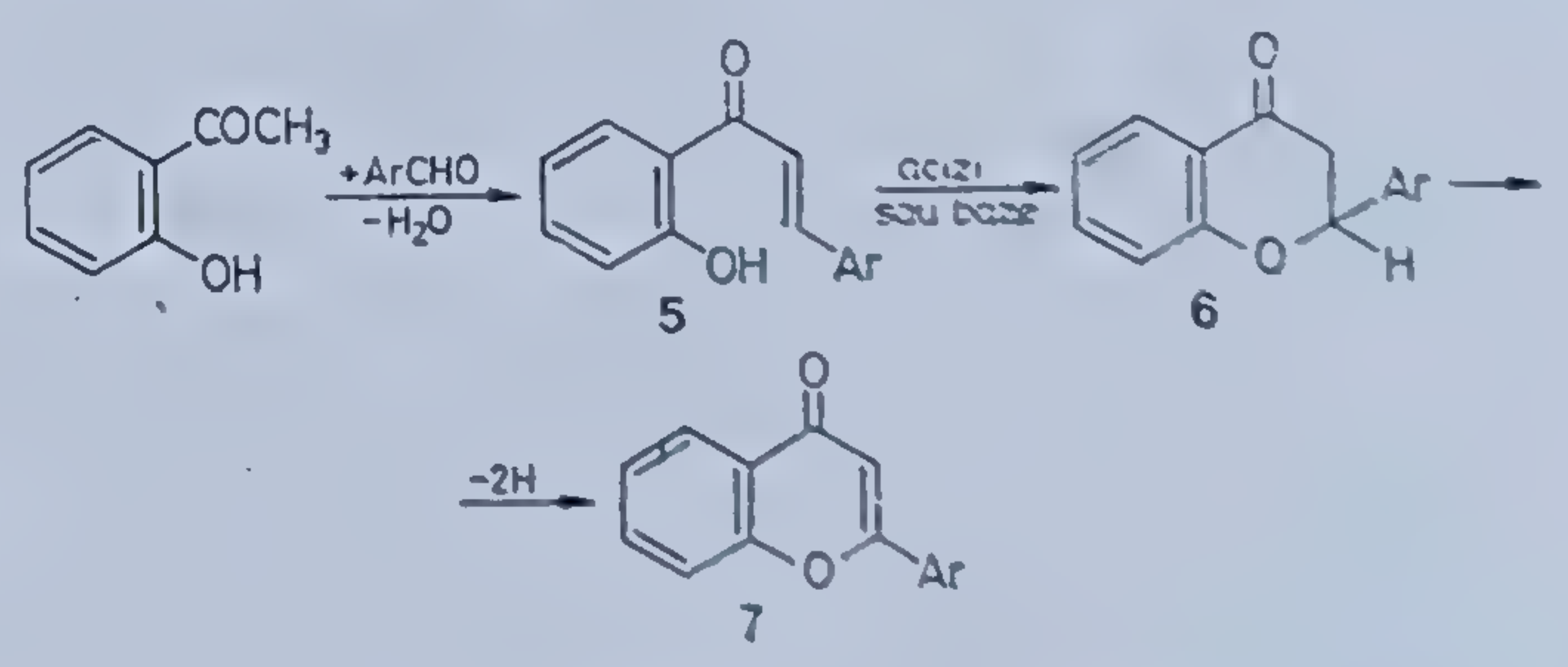
Sinteza Simonis pleacă de la fenoli şi esteri β-cetonici:



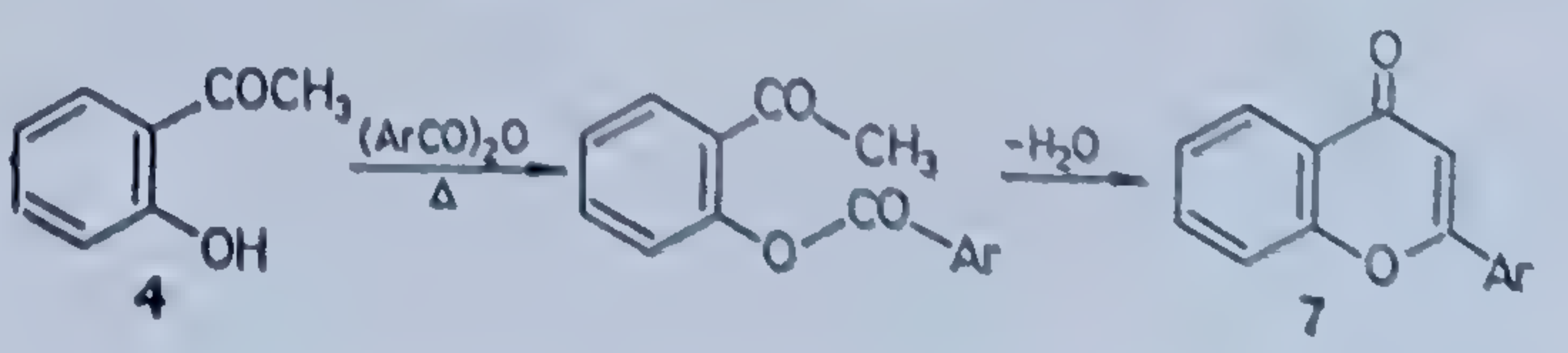
Prin condensarea *o*-hidroxiacetofenonei, **4**, cu formiat de etil (R = H) şi cu sodiu metalic se formează **1**, iar cu alţi esteri rezultă **c.** substituite, **3**; de exemplu, cu benzoat de etil rezultă flavona, **3** (R = Ph), cu oxalat de etil rezultă esterul acidului 2-cromoncarboxilic, **2** ($R = CO_2Et$), etc.:



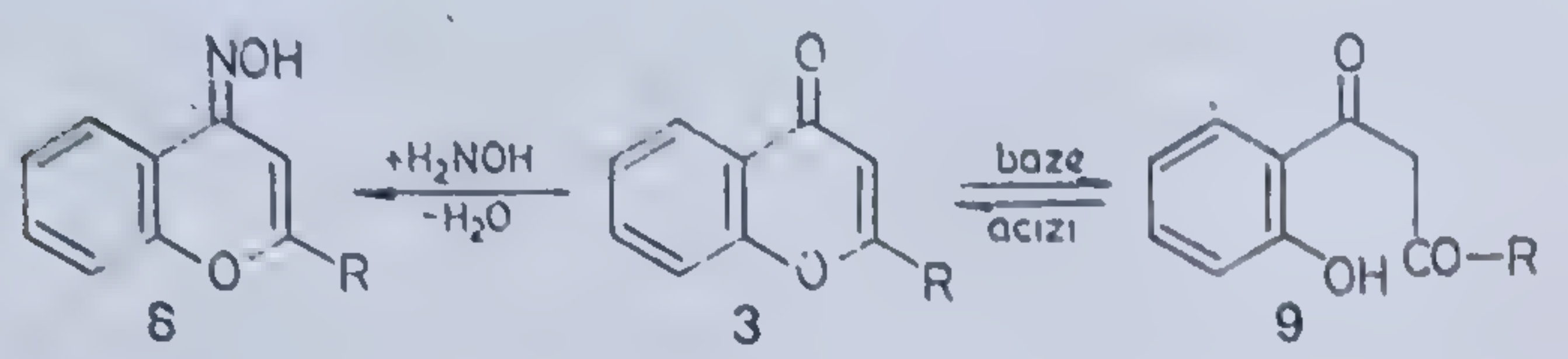
O a doua sinteză care utilizează **4** decurge prin intermediul chalconelor, **5**, şi duce la 2-fenilcromone, **6** (flavanone, 3,4-dihidroflavone). Dehidrogenarea acestora la flavonele **7** se poate efectua prin bromurare în poziţia învecinată grupei carbonil şi dehidrobromurare sub acţiunea bazelor:



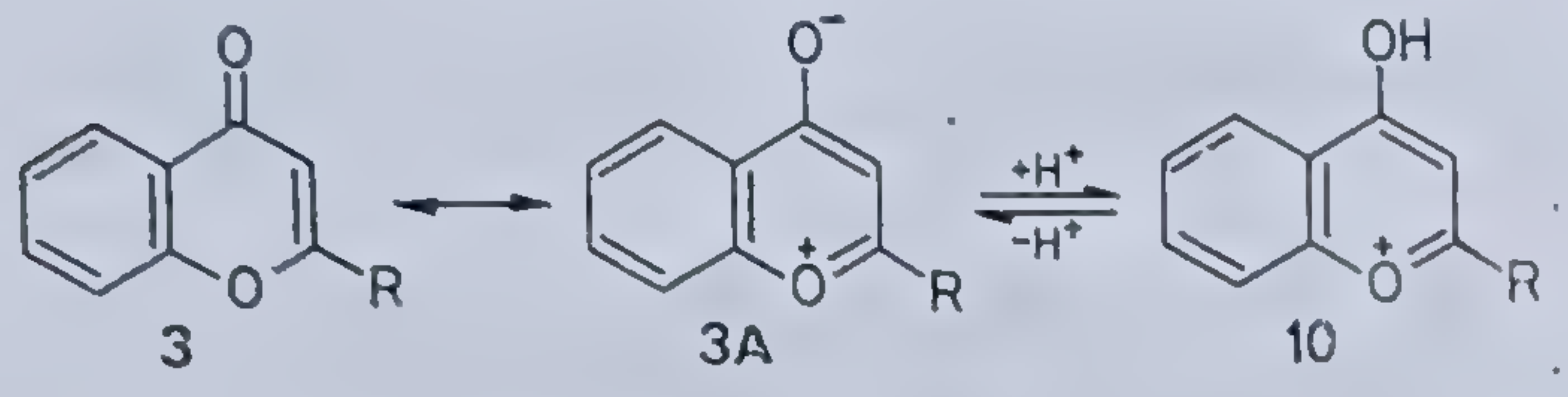
O a treia sinteză ce pleacă de la **4** a fost elaborată de Kostanecki şi Robinson şi constă în încălzirea o-hidroxiacetofenonelor cu anhidridele acizilor, în prezenţa sărurilor acestora la 200°C, cînd rezultă direct flavone, **7**:



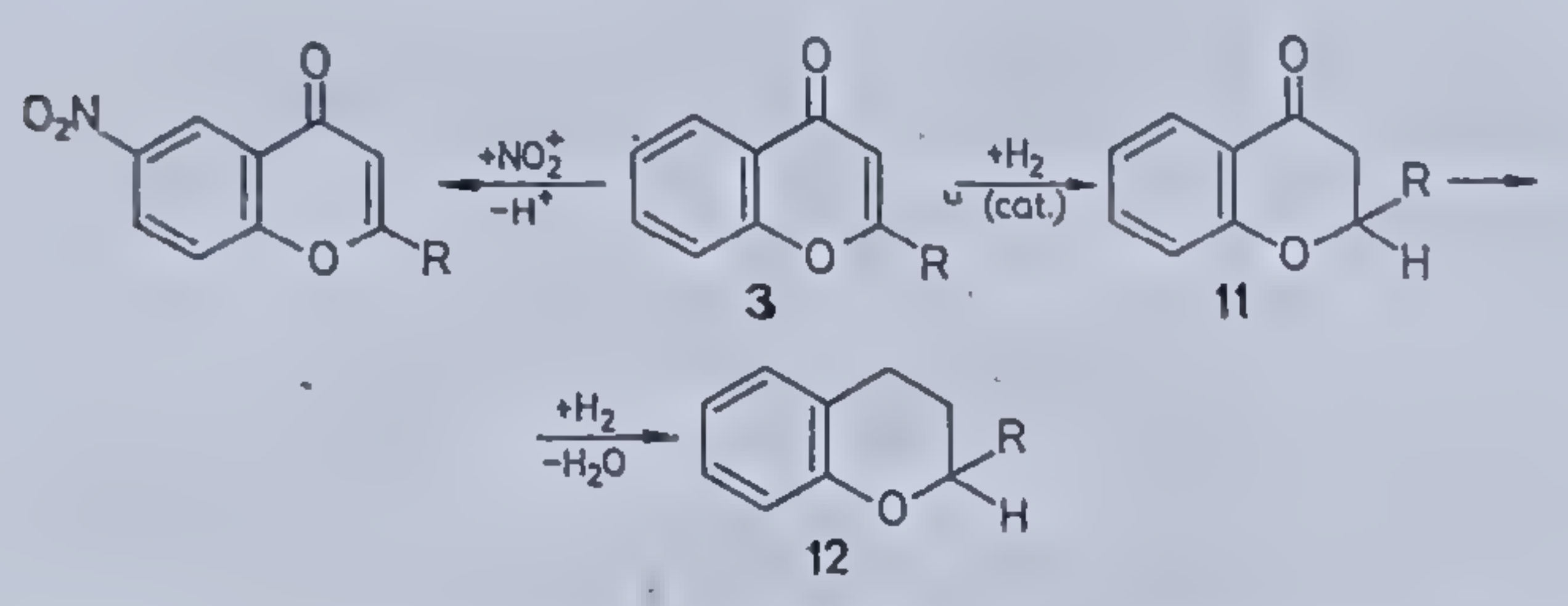
Spre deosebire de 4H-pirone, benzo-4H-pironele **3** dau unele reacţii ale cetonelor nesaturate (de exemplu dau oxime **8** în reacția cu hidroxilamină), dar nu reacționează cu fenilhidrazina :



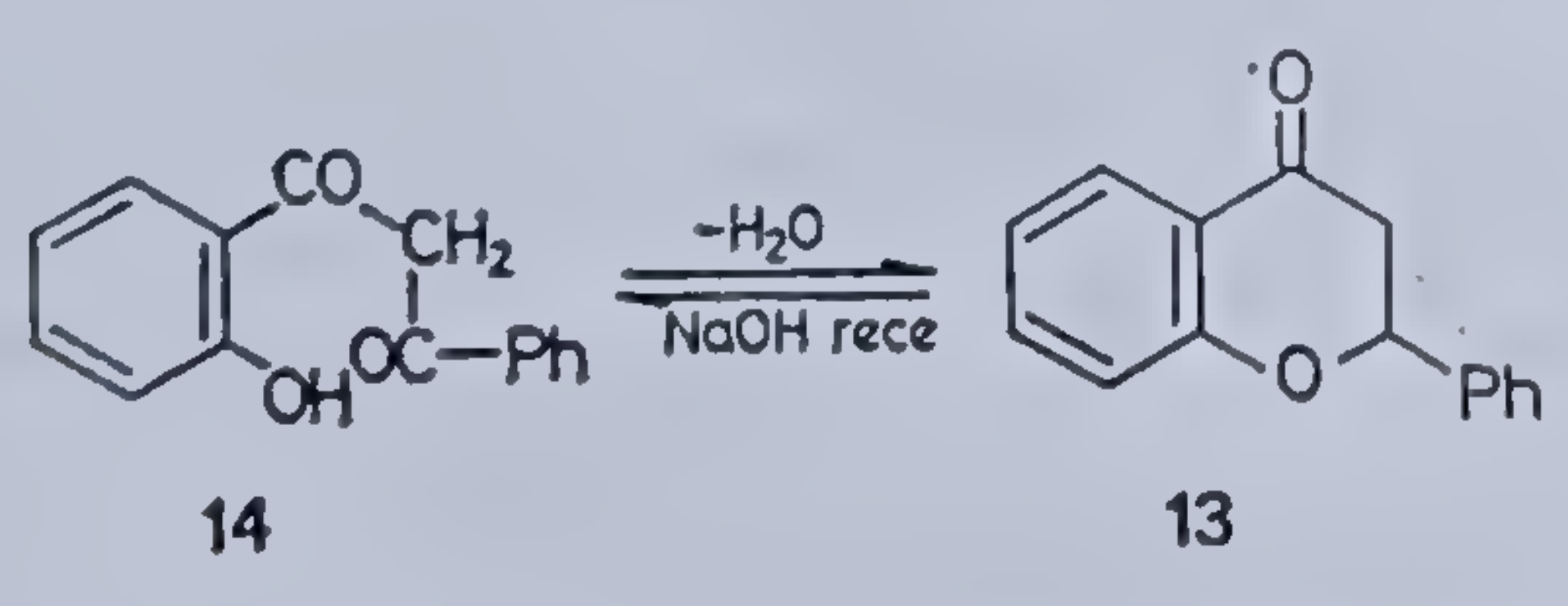
Cu alcalii reci, se deschide ciclul pironic, rezultînd o-hidroxi-β-dicetone, **9**. Rezonanța aromatică cu structuri de benzopiriliu (3↔3A) este mai pronunțată decît la cumarinele izomere, după cum rezultă din faptul că dubla legătură din ciclul pirolic nu adiționează brom (spre deosebire de cumarine) și din protonarea reversibilă la săruri de 4-hidroxicromiliu, **10** :



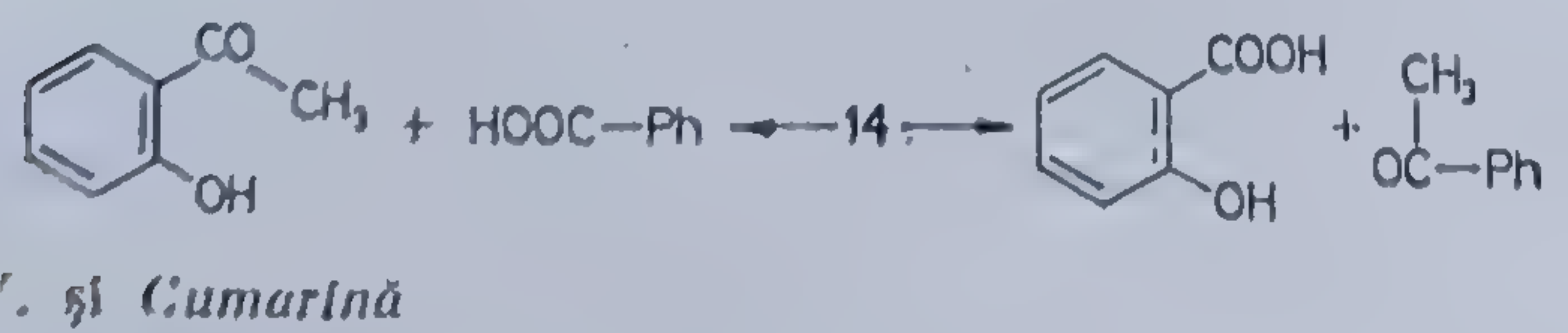
C. se pot nitra, dar nu foarte ușor, iar grupa nitro este dirijată regiospecific în poziția 6 ; nu se pot substitui cu brom. Reducerea catalitică duce la cromanone, **11**, iar în condiții energice la cromani, **12** :



Flavonele, **7**, sînt larg răspîndite în vegetale, fie libere, fie sub formă de glicozide. Flavona **13** (**7**, Ar = Ph) formează cristale galbene cu p.t. 100°C și se poate vedea ca o pulbere galbenă pe florile și frunzele de primule. A fost sintetizată din **4** cu anhidridă benzoică încălzită la 250°C în glicerol, sau din ciclizarea α-saliciloil-acetofenonei (o-hidroxi-dibenzoilmetanului) **14** :



La încălzirea cu alcalii, după deschiderea ciclului (**13→14**), are loc ruperea lanțului β-dicetonic **14** prin scindare acidă în două moduri :



V. și *Cumarină*

**CROMOPROTEIDE**, proteide (heteroproteide), a căror grupă prostetică este o substanță colorată. **C.** sînt larg răspîndite atît în regnul animal, cît și în cel vegetal. **C.** pot fi clasificate după structura chimică a grupei prostetice în trei mari clase :

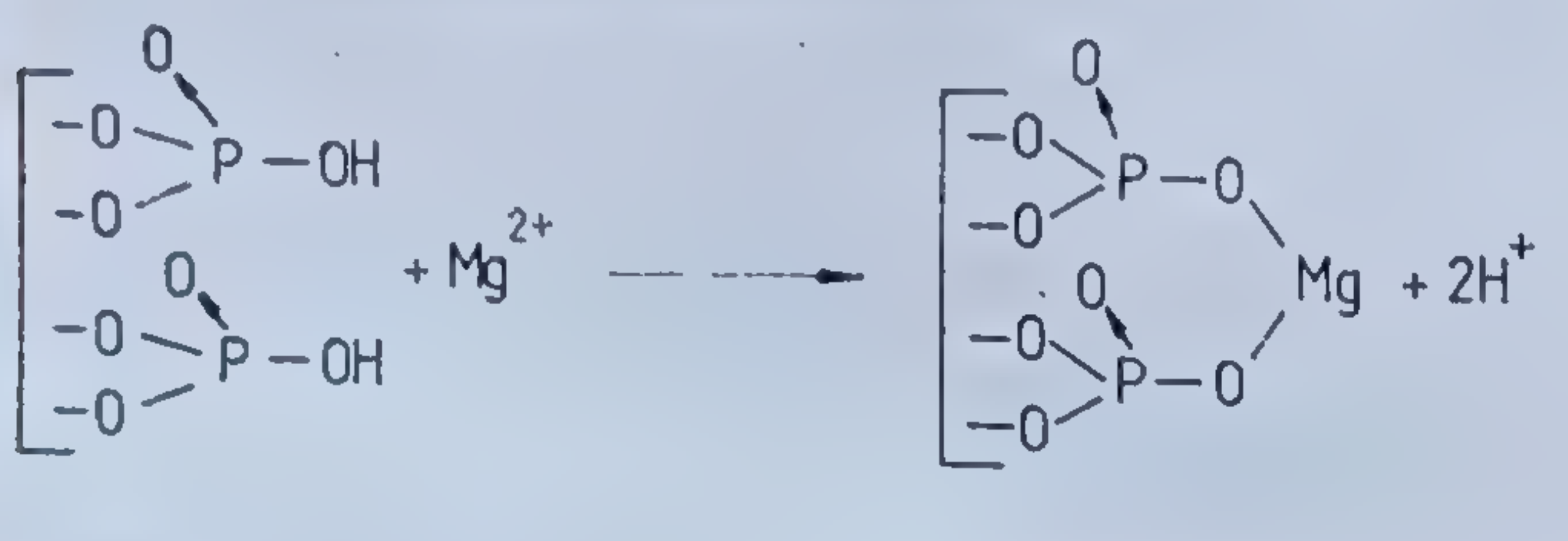
**C.** *în care grupa prostetică conține nucleul pirolic*. Acesta poate să apară sub forma ciclului porfirinic sau a patru nuclee pirolice legate liniar. Din prima categorie fac parte : hemoglobina, mioglobina, leghemoglobina, citocromii, citocromoxidaza, catalaza, peroxidaza, cruorinele, cloroglobina (cloroplastina). Din cea de a doua, ficoeritrina și ficocianina.

**C.** *în care grupa prostetică conține vitamina $B_2$* sub forma acidului riboflavinfosforic, denumite și *flavoproteide* : D-aminoacid-oxidaza, succindehidrogenaza, xantinoxidaza, lipoildehidrogenaza.

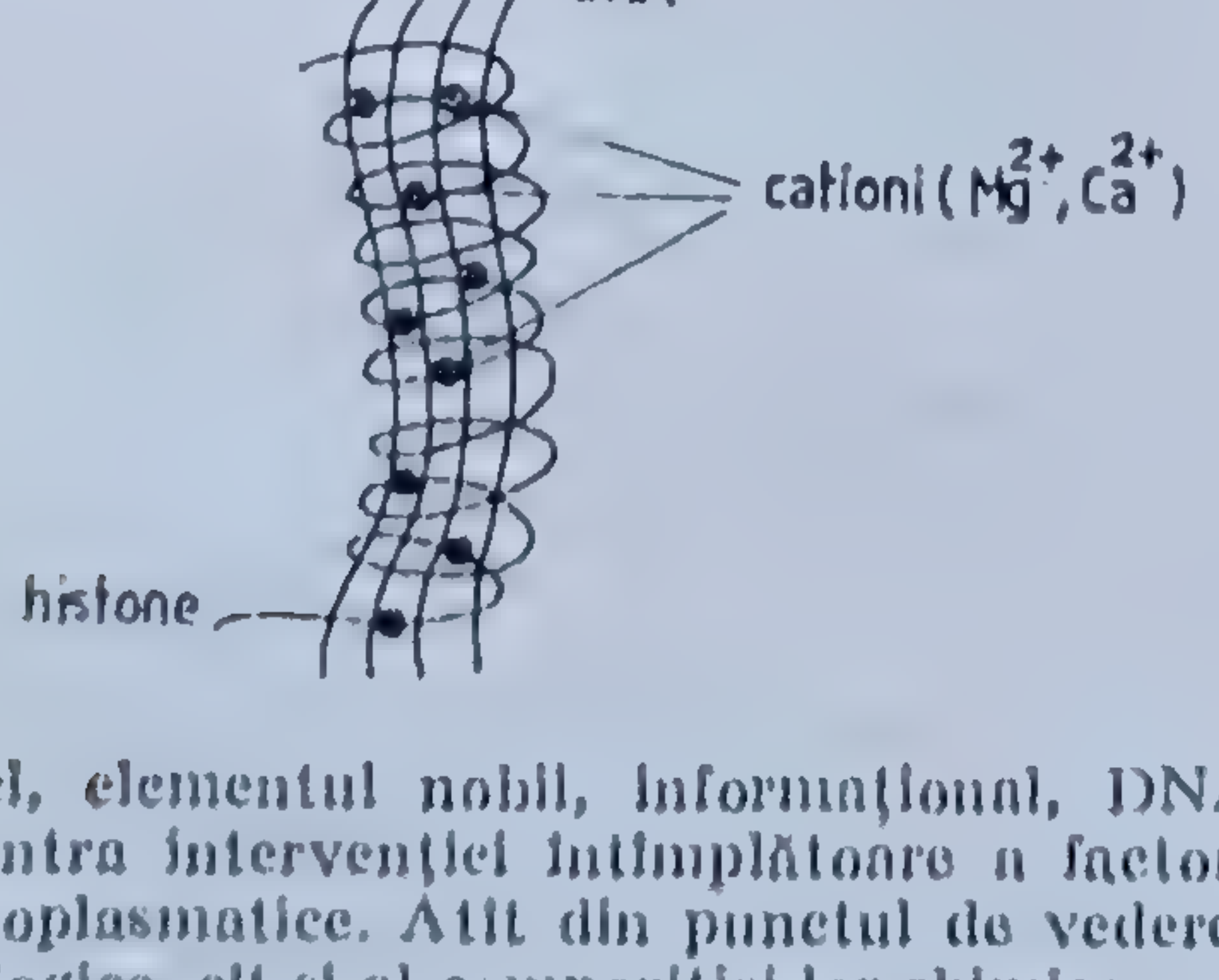
**C.** *în care grupa prostetică este o carotinoidă*, denumite și *carotinoproteide* : cianopsina, iodopsina, porfiropsina, rodopsina. În **c.** legătura între componenta proteică și cea neproteică se face prin punți de hidrogen, interacțiuni electrostatice, legături covalente sau coordinare prin intermediul unui ion metalic. **C.**, dintre care o mare parte intră în clasa enzimelor, participă la procese de importanță deosebită pentru organismul viu. Astfel, hemoglobina este transportorul oxigenului în sînge, citocromii fac parte din lanțul respirator, cloroplastina este componenta principală a sistemului angajat în asimilația clorofiliană, rodopsina și porfiropsina — pigmenți vizuali — sînt implicate în procesul vederii etc. V. și *Enzime*, *Proteide*, *Vitamina $B_2$*.

**CROMOZOM**, unitate morfofiziologică a aparatului ereditar, localizată în nucleu, unde își desfășoară activitatea. Din punctul de vedere al structurii se deosebesc două aspecte fundamentale : unul morfologic și unul fiziologic. Din punct de vedere morfologic, **c.** este format din subunități de codificare — gene, care au fost considerate multă vreme unitățile funcționale elementare. Inițial se considera principiul o genă — un caracter, ceea ce avea inconvenientul unei simplități mult prea accentuate, un caracter neputînd fi rezultatul imediat al existenței unei singure macromolecule proteice. De altfel, însuși conceptul de genă a constituit obiectul unor revizuiri, astfel încît noțiunea de **c.** a fost modificată. Din punct de vedere fizic, adică al structurii sale materiale, **c.** este format, în modul cel mai general vorbind, din DNA nuclear, RNA nuclear, proteine bazice (histone), ioni metalici (în mod special $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$) precum și unii compuși minori (pe care îi numim astfel deoarece însoțesc **c.** fără a face parte propriu-zis din structura lor, ci numai atașîndu-se în anumite situații fiziologice, așa cum sînt de exemplu substanțele din compoziția fusului de diviziune). Ca importanță, indiferent de tipul de viețuitoare la care ne referim (chiar și la cele fără metabolism propriu — virușii), cel mai înalt loc în ierarhia informațională a compoziției **c.** îl ocupă acizii nucleici (dintre aceștia DNA), deținătorii funcției informaționale maxime (materializată prin secvențializarea informațională a bazelor nucleice și cuplarea duplex a celor două catene polinucleotidice. Din perspectiva funcțiunii și evoluției lor, acești compuși (DNA) constituie miezul funcțional al **c.**, restul elementelor avînd rolul de auxiliari structurali și funcționali ai DNA. Astfel, RNA apărut ulterior în evoluția sistemelor vii, acelulare și celulare, a preluat de la DNA unele funcțiuni „ignobile”, care nu erau de natură strict informațională. RNA este în acest sens elementul de legătură între genotip (aparatul nuclear cu rol exclusiv informațional) și fenotip (citoplasma cu funcție metabolică realizatoare a trăsăturii fenotipice). RNA este asociat numai în unele situații structurii duplex, limitativă a reactivității, apărînd noi posibilități de reacție specifice cu el însuși, cu DNA, cu aminoacizii, cu polipeptizii, cu unii cationi etc. Însuși metabolismul RNA, indiferent de sensul său (cata- sau anabolism) se resimte de această reactivitate sporită, care este caracteristică tuturor componenților citoplasmatici, realizatorii efectivi ai metabolismului celular (sau altfel spus efectorii metabolici). RNA-ul trebuie deci considerat, chiar și cînd este integrat structurii cromozomiale, ca un element, cel puțin potențial de legătură a **c.** cu citoplasma (evident, acolo unde acest lucru are sens, în primul rînd cu carioplasma). Un alt tip de componenți chimici ai **c.** este reprezentat de histone. Acestea sînt proteine cu caracter bazic accentuat

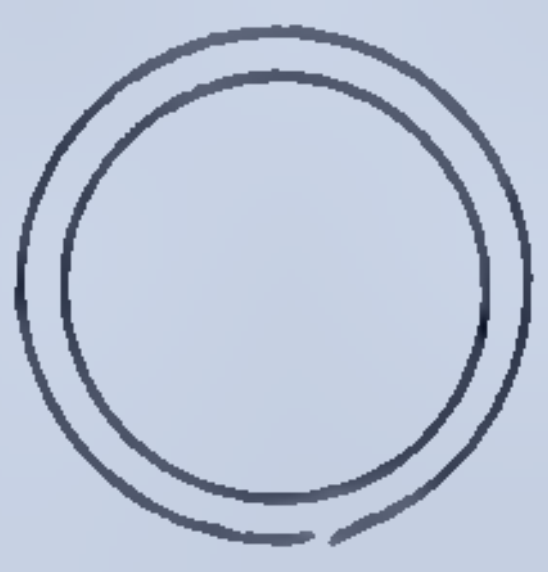
(deoarece în structura lor intră unii aminoacizi bazici : lizină, arginină sau histidină — de la acestea din urmă derivînd și numele lor generic — histone). Caracterul bazic le conferă două trăsături specifice :
a) una față de nucleu, existența lor fiind limitată la nucleu, unde realizează cuplarea fermă, electrostatică, a DNA-ului prin legături ionice, protejîndu-l de interacțiuni întîmplătoare, fără sens metabolic cu alte molecule ;
b) una față de citoplasmă, existența histonelor în citoplasmă neavînd sens tocmai datorită marii lor bazicități, care devine perturbativă pentru structurile citoplasmatice, relativ neutre (histonele fiind deci non-self pentru citoplasme). C. (principalii componenți nucleari) realizează neutralizarea lor cu un acid tare ($H_3PO_4$) și baze tari (arginină, lizină, histidină), situate pe molecule diferite (separație de sarcină), în timp ce citoplasma își realizează neutralitatea prin baze și acizi de tărie moderată (aminele și acizii carboxilici din seria alifatică), acestea făcînd parte din aceași moleculă a alfa-aminoacidului (asociație cu sarcină cu formarea caracteristică de structuri amfionice), În afara acestor constituenți de tip macromolecular, c. mai conțin și componenți de dimensiuni modeste (de proporții atomice) : cationii $Mg^{2+}$ și $Ca^{2+}$. Cationii menționați au avut în evoluția materialului nuclear (cromozomial) un rol foarte important, ei precedînd (ca funcție de împachetare a DNA și chiar RNA) histonele, apărute mult mai tîrziu, dar care nu i-au eliminat ci numai le-au limitat funcțiunile. De fapt principiul este caracteristic mecanismelor vieții, apariția mecanismelor mai perfecționate neexcluzînd, ci menținînd în paralel mecanismele originare cărora li se rezervă acele funcțiuni pentru care noile mecanisme nu pot încă să le facă față (problema gradului de recunoaștere a dificultății fiziologice de către noul mecanism). În structura cromozomială acești cationi mențin în formă compactă macromolecula de DNA funcționînd ca o agrafă care blochează două funcțiuni acide fosforice :

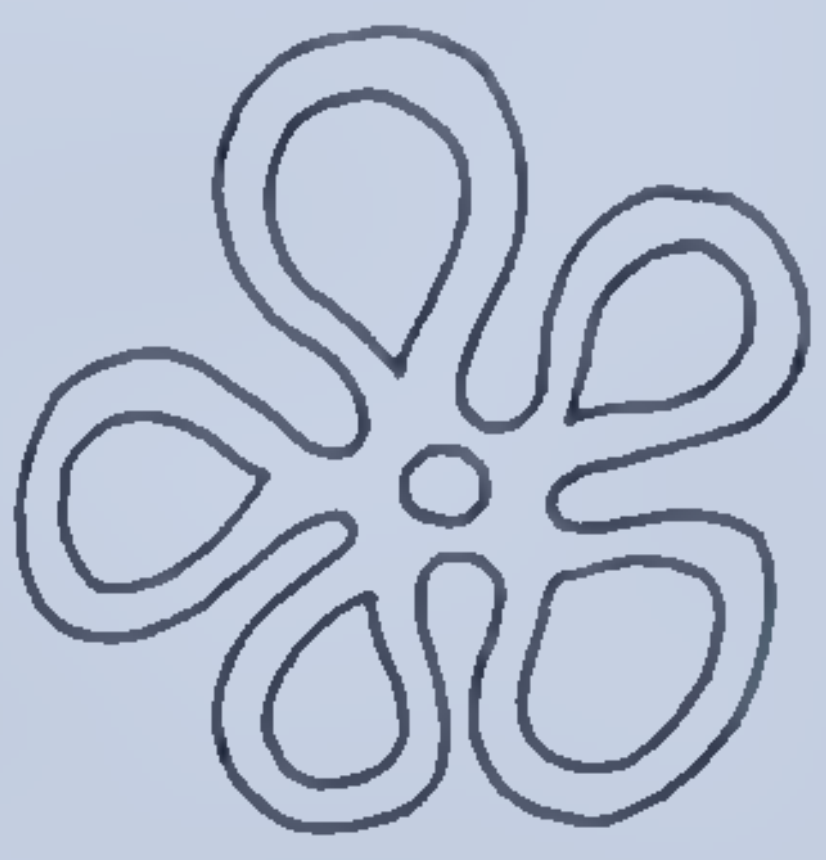


Din reacție este evident că histona apare, printre altele, ca o necesitate de tamponare. Dacă la nivelul DNA acest proces nu mai este atît de evident, la nivelul RNA, apărut ulterior și deci moștenitor al mecanismelor primare, acest mecanism este uneori fundamental ($Mg^{2+}$ și RNA ribozomal). În linii generale, c. au următoarea structură chimică : în interior se găsesc fibrile duplex, elice de DNA asociate prin cationi. Aceste fibrile sînt înfășurate la exterior într-o manta de proteine histonice.



În acest fel, elementul nobil, informațional, DNA-ul, este protejat contra intervenției întîmplătoare a factorilor reactivității citoplasmatice. Atît din punctul de vedere al structurii morfologice, cît și al compoziției lor chimice, c. manifestă mari diferențe ale gradului de evoluție. Deși mari, aceste diferențe nu sînt întotdeauna ușor de observat. Pentru cazul evoluției sistemelor celulare aceste diferențe sînt totuși vizibile și se impun. Astfel, c. procariotelor diferă foarte mult de cel al eucariotelor. Diferențele vizează numărul, dimensiunile, structura, funcțiunea componenților chimici (chiar și al acelorași uneori), gradul de dezvoltare al unor principii structurale ale materialului genetic etc. În cazul procariotelor, organisme inferioare, lipsite de membrană nucleară, cu separare incipientă a genomului de citoplasmă, materialul informațional se condensează într-un c. unic, circular, de dimensiuni mari, uneori spiralîndu-se suplimentar, ceea ce sugerează tendința acestei macroplasmide de a se separa în unități mai mici (situație mai compatibilă cu principiul condensării materialului nuclear).





În cazul acestor c., participarea RNA și a proteinelor la structura cromozomială este mai restrînsă, cele 3 funcțiuni genice ale materialului genetic (funcțiunea constituțională, funcțiunea operatoare și funcțiunea reglatoare) revenind în mod exclusiv DNA-ului. Acest fapt limitează posibilitățile DNA, impunînd necesitatea eliberării sale din funcțiunile accesorii de gene operatoare și reglatoare prin transferul acestor funcțiuni către alte clase de compuși (RNA, proteine histonice și nehistonice). În cazul eucariotelor, organisme superioare, materialul genetic este separat de citoplasmă printr-o membrană nucleară, genomul devenind din monocromozomial, policromozomial. Această fragmentare a genomului în mai mulți c. este compensată de apariția membranei celulare. Acești c. conțin, în afară de DNA, RNA și proteine, histonice și nehistonice, astfel încît DNA-ului îi revine, în exclusivitate, funcțiunea informațională. În privința structurii sale morfologice, c. eucariotic dezvoltă în structura sa principiul complementarismului, fiind format din două brațe simetrice unite într-un anumit punct numit centromer. În funcție de poziția acestui punct se disting 4 tipuri : acrocentrici (cu centromeri terminali), subtelocentrici (cu centromer aproape de extremitatea brațelor), submetacentrici (cu centromer apropiat de mijlocul brațelor) și metacentrici (cu centromer central). Este evident că funcția centromerului este una mecanică și că prin urmare ea se realizează după îndeplinirea funcțiunii principale a c. (cea informațională), adică poziția centromerului este determinată de poziția părților neinformaționale a c. (spațiile dintre două mesaje sau grupuri de mesaje), singurele în care se poate plasa fără a prejudicia procesul manevrării informației. Realizator material al principiului complementarismului, centromerului i se asigură existența prin procesul fisiunii binare longitudinale cînd se produc pentru cele 2 brațe rezultate din cele originare, procese de torsiune care asigură brațelor presiunea necesară formării noului centromer, precum și schimburi reciproce de fragmente (de obicei gene) omoloage (complementarism). Datorită acestui proces cunoscut sub numele de *crossing-ower*, c. eucariotici asigură genotipului o evoluție de mare eficacitate, iar organismului o independență foarte mare față de mediu. Cele două tipuri de c. evoluează după aceleași principii, ceea ce se schimbă fiind întotdeauna doar gradul în care principiul se realizează (comparația fiind așa cum este și firesc, mereu favorabilă eucariotelor). De exemplu, în privința sexualității, materialul genetic ar fi trebuit să se repartizeze între funcțiunea somatică și cea sexuală. Acest lucru se dovedește perfect adevărat la ambele nivele. În cazul genomului monocromozomial al procariotelor se evidențiază factorul de fertilitate caracterizat față de restul materialului genetic printr-o mai mare mobilitate (avînd regim de transpozoni). C. au fost studiați prin mijloace histochimice, astfel încît structura lor este cunoscută din studii de microscopie fotonică sau electronică. Aceste mijloace au condus la unele observații cum ar fi aceea că în structura c. există unități repetitive cu structură similară. Evident, la diviziune, numărul lor crește. Aceste unități au primit numele de *cromomere* (părți de cromatină) deoarece, la început, conform practicilor citologice, materialul nuclear era desemnat cu termenul general de cromatină. În momentul de față s-a ajuns în privința c. eucariotici la o anumită standardizare, în sensul că sînt considerați numai c. metafizici (mai ales la alcătuirea cariotipului și cariogramei). Prin cariotip se înțelege suma imaginilor fotografice ale c., în timp ce cariogramele reprezintă prelucrarea diagramatică a cariotipului.

*Bibl.:* Ris, H., *The Chemical Basis of Heredity a Symposium*, Johns Hopkins Press, Baltimore, p. 23, 1957; Freese, E., *Molecular Genetics*, Academic Press, New York and London, p. 235, 1963; Ris, H., Chandler B. L., *Cold. Spring Harbor, Symp. Quant. Biol.*, **28**, 1 1963; Taylor, J. H., *Molecular Genetics*, Acad. Press, New York and London, p. 96, 1963.

**CRONOAMPEROMETRIE**, grup de metode electrochimice de analiză care utilizează curbele curent-timp la potențial impus. Spre deosebire de metodele electrochimice clasice, care apelează la curbele intensitate—potențial în regim staționar de difuzie, curbe care sînt independente de timp (cel puțin un timp suficient de lung permițînd efectuarea determinării), c. are la bază un regim nestaționar, în care fenomenele de electrod evoluează în funcție de timp. În condiții asemănătoare, metodele cronopotențiometrice utilizează curbele potențial-timp la curent impus. (v. *Cronopotențiometrie*). Electrozii utilizați în studiul fenomenelor dependente de timp sînt electrozi ficși (cu suprafață constantă), iar soluția supusă electrolizei nu este agitată.

**C. la curent constant.** Potențialul electrodului de lucru este menținut constant, la o valoare la care reacția electrochimică studiată să aibă loc cu o viteză (intensitate de curent) măsurabilă. Transportul speciei electroactive prin migrare este anulat prin prezența unui electrolit suport, inactiv chimic și electrochimic, în concentrație predominantă în raport cu concentrația speciei electroactive. Transportul prin convecție este de asemenea absent, soluția nefiind agitată. Singurul fenomen de transport care acționează la suprafața electrodului este difuzia. C. la curent constant este utilizată pentru studiul reacțiilor electrochimice, permițînd în primul rînd aprecierea vitezei acestor reacții. Dacă reacția electrochimică este rapidă, imediat după închiderea circuitului de electroliză concentrațiile speciilor electroactive pe suprafața electrodului iau valori corespunzătoare potențialului impus și în zona din vecinătatea electrodului apare un gradient de concentrație. Ca urmare a gradientului de concentrație apare fenomenul de difuzie, iar curbele de repartiție a concentrației speciei electroactive în funcție de timp și de distanța de suprafața electrodului au alura din fig. 1. Transportul prin difuzie își micșorează deci viteza în mod progresiv. Curentul de electroliză descrește în funcție de timp, tinzînd către zero la un timp $t = \infty$, așa cum arată curba 1 din fig. 2. Dacă reacția electrochimică este lentă, intervine viteza sa, curentul scăzînd începînd de la o valoare inițială, cu atît mai mică cu cît viteza reacției este mai lentă (v. curba 2 din fig. 2). Alura curbelor curent-timp depinde de viteza reacției electrochimice și de viteza transportului prin difuzie.

**C. liniară.** Se impune electrodului de lucru un potențial care variază într-un mod cunoscut în funcție de timp. Se pot imagina diferite funcții $E = \varphi(t)$, dar practic au fost studiate numai funcțiile simple, ușor realizabile experimental. De exemplu, dispozitivul cel mai simplu și mai frecvent utilizat, impune un potențial care variază liniar în timp, de forma:

$$E = E_i + v \cdot t, \tag{1}$$

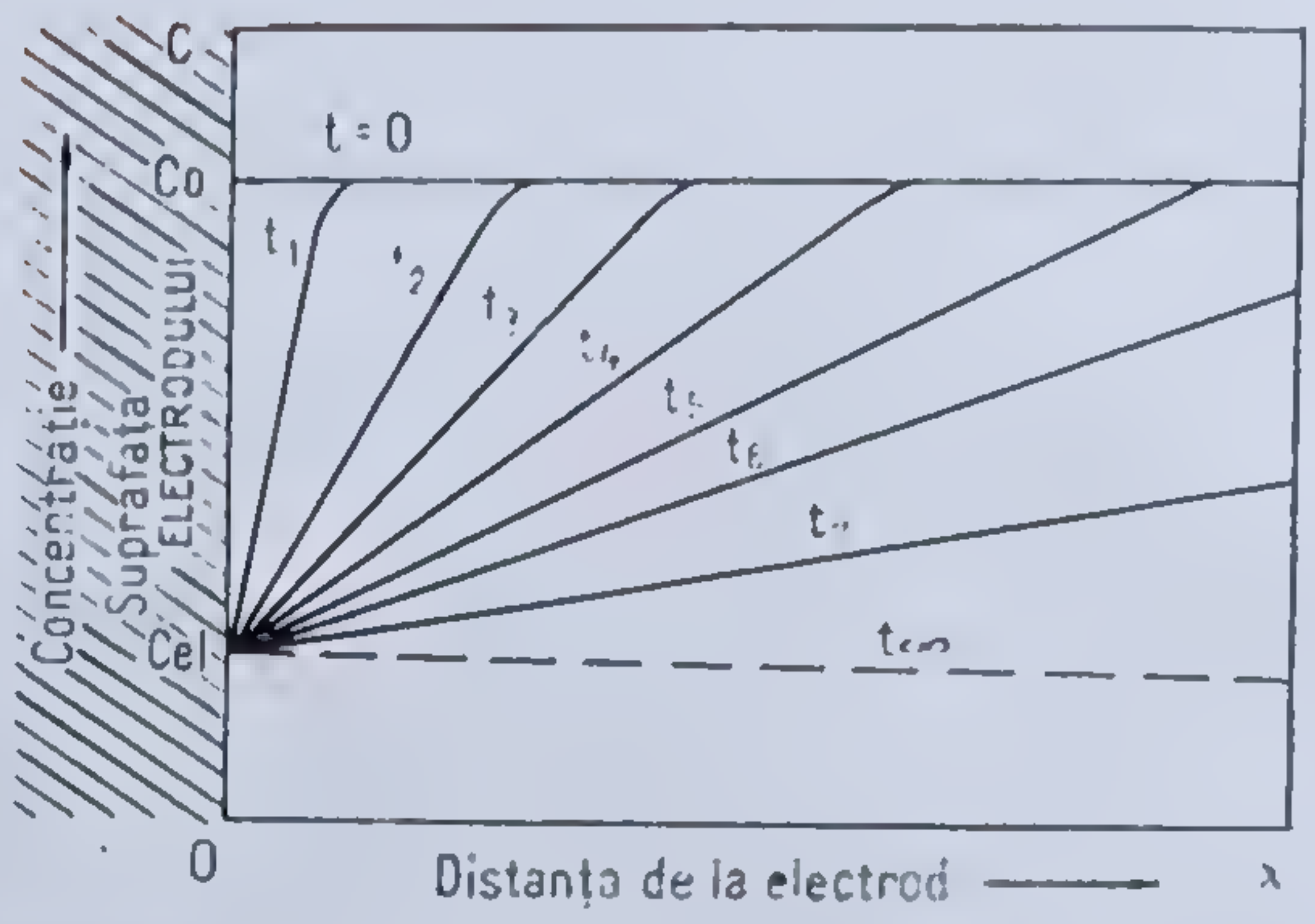


Fig. 1. Evoluția concentrației speciei electroactive în funcție de timp și de distanță de la suprafața electrodului, la potențial constant:
$C_0$ — concentrația inițială la $t = 0$; $C_{el}$ — concentrația pe suprafața electrodului la potențial constant; $t$ — timpul.

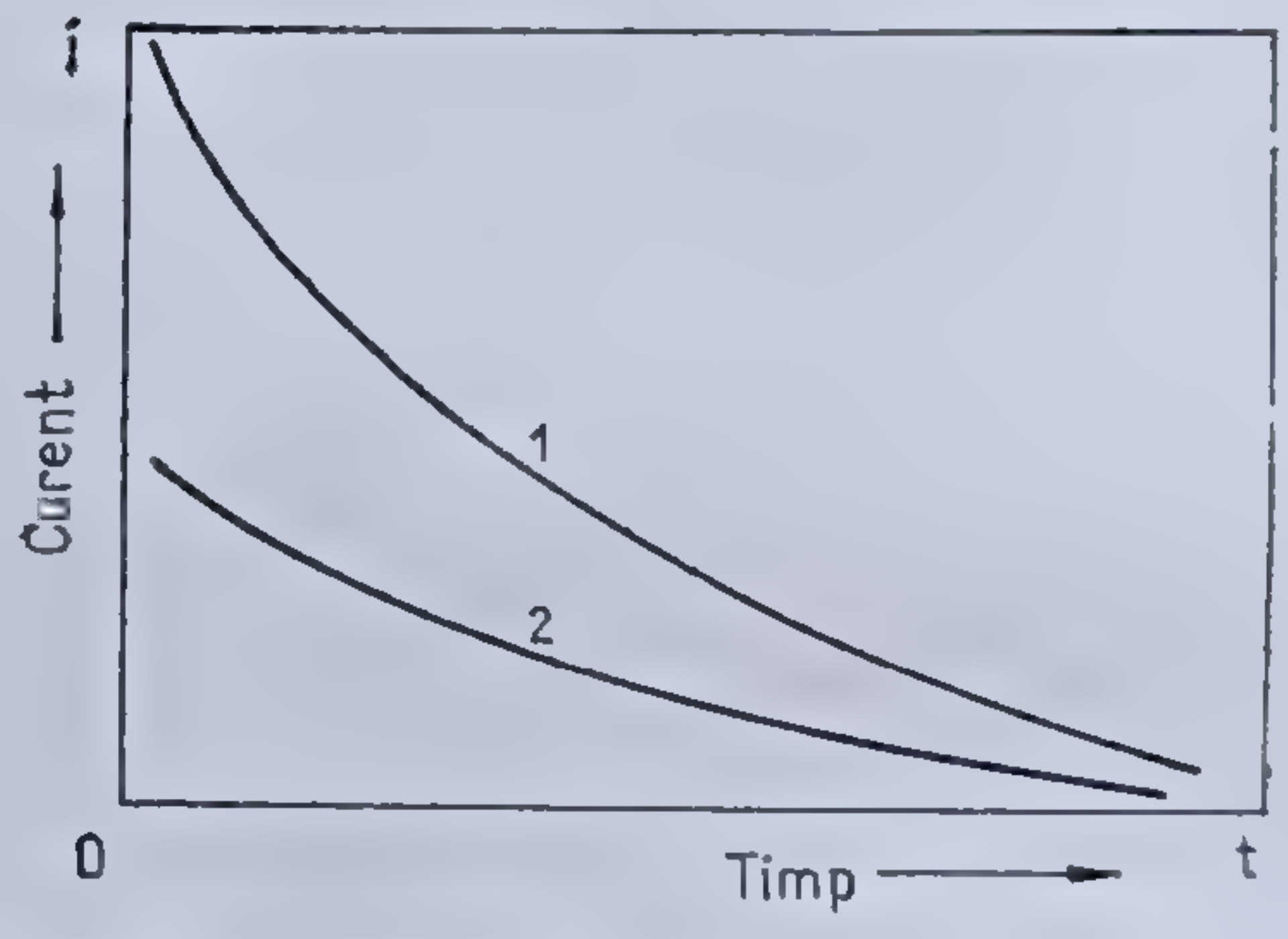


Fig. 2. Variația intensității curentului în funcție de timp la potențial constant:
curba *1* — reacție rapidă; curba *2* — reacție lentă.

în care $E_i$ este potențialul de start, ales astfel încît reacția electrochimică studiată să aibă însă loc, iar $v$ este viteza de baleiaj a potențialelor. Dacă timpul este exprimat în min, viteza de baleiaj se exprimă în V/min. Dacă viteza de baleiaj este astfel aleasă încît regimul staționar să nu aibă timp să se stabilească, curba curent-timp (curent-potențial) pentru un proces de oxidare prezintă un maxim (fig. 3) sau pentru un proces de reducere, un minim (fig. 4). Alura unei astfel de curbe se explică, de exemplu pentru un proces de oxidare, prin aceea că:

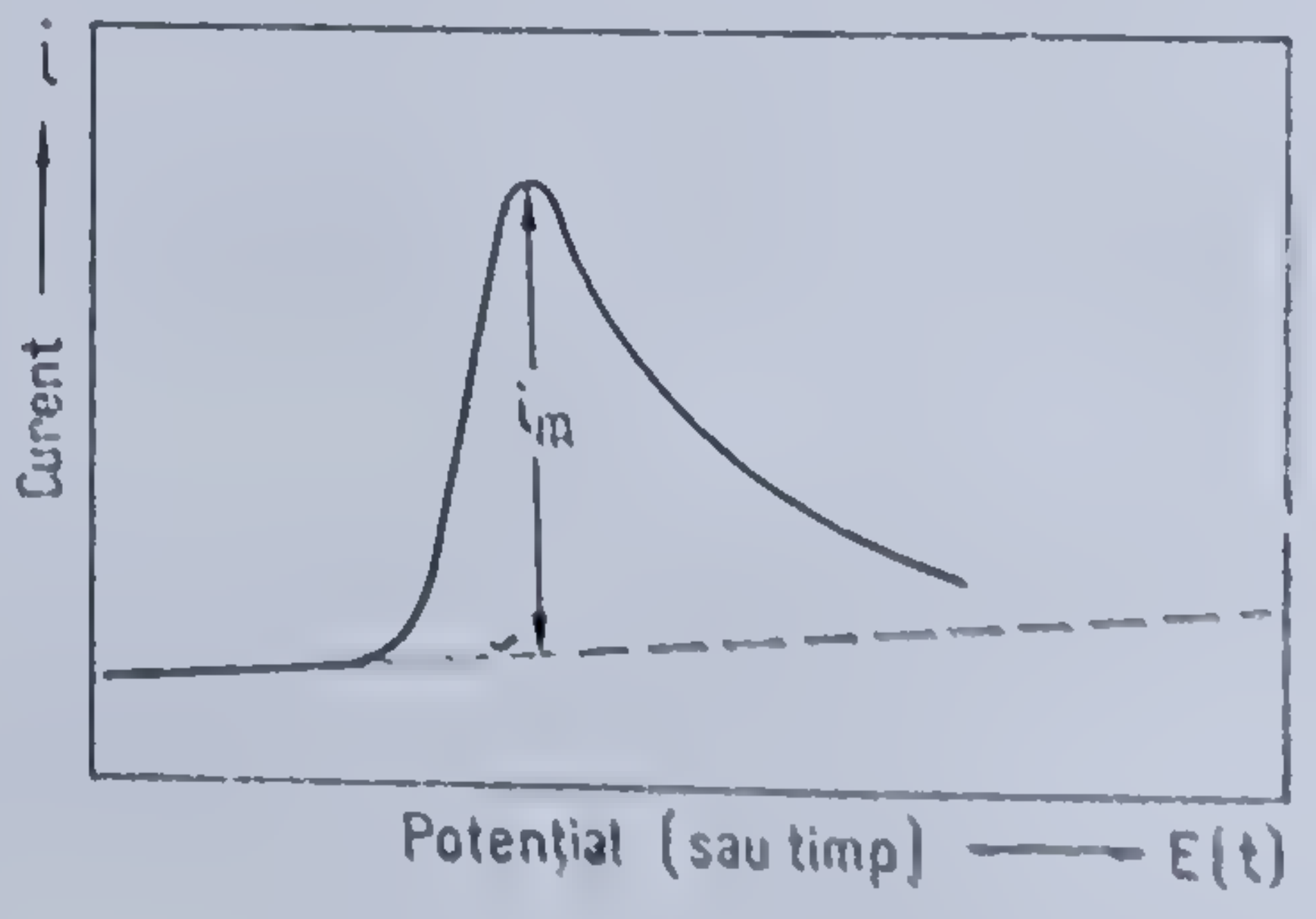


Fig. 3. Curba curent-potențial (curent-timp) pentru un proces de oxidare ($i_m$ — curent maxim).

— la început, creșterea potențialului aplicat mărește viteza reacției electrochimice, de unde o primă parte crescătoare a curbei;

– în același timp concentrația speciei electroactive scade la suprafața electrodului și drept urmare curentul începe să fie controlat de difuzie;

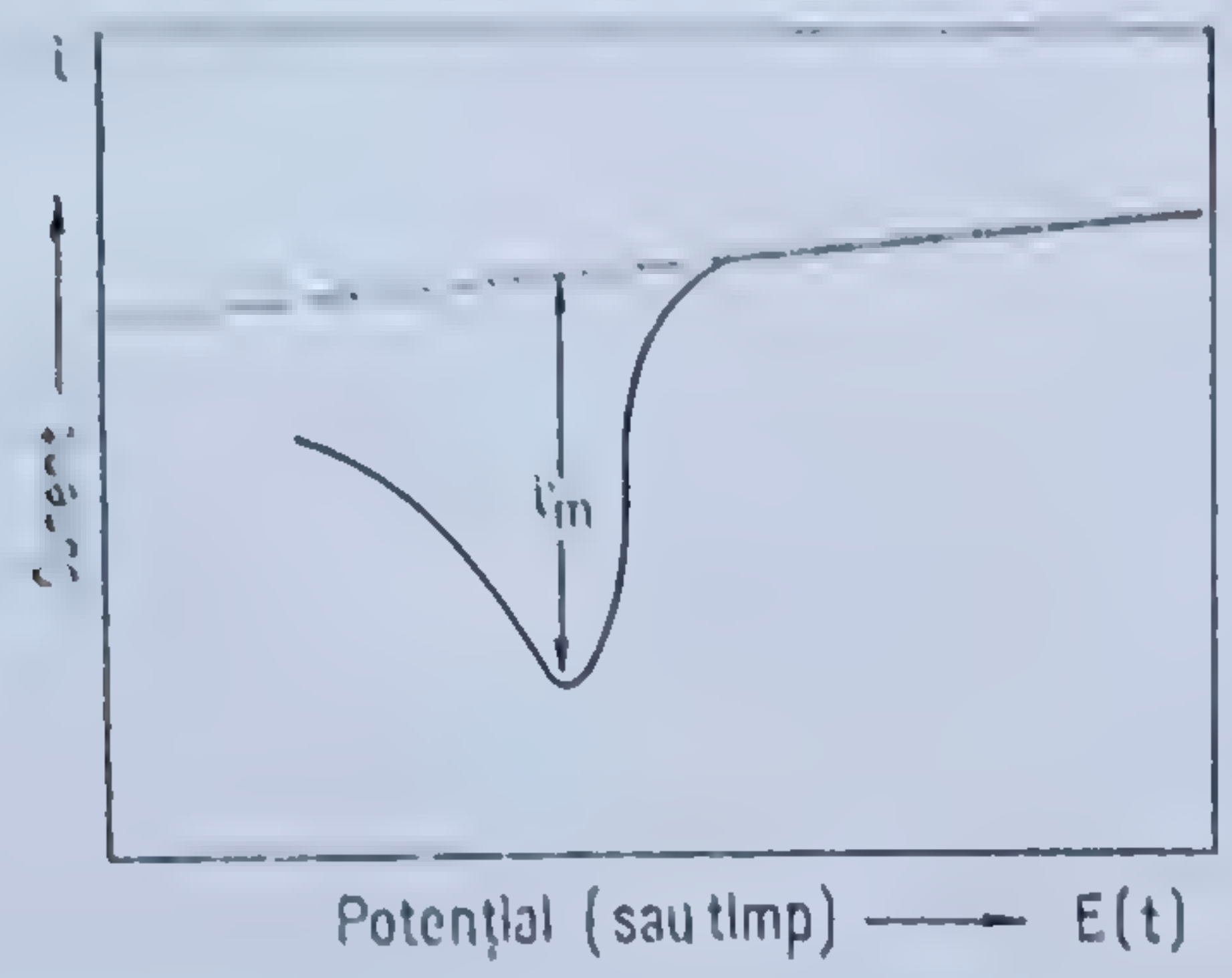


Fig. 4. Curba curent-potențial (curent-timp) pentru un proces de reducere ($i'_m$ – curent minim).

– începînd de la o anumită valoare a potențialului, micșorarea vitezei de transport prin difuzie devine mai importantă decît creșterea vitezei reacției electrochimice prin mărirea potențialului și ca urmare curentul de electroliză începe să scadă.

Ca urmare a acestor fenomene care se produc în celula electrochimică, curba $i = \varphi(E)$ [sau $i = \varphi(t)$] prezintă un maxim căruia îi corespunde o valoare maximă a curentului, $i_m$. Curentul maxim se exprimă prin:

$$i_m = K \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_{Ox} \qquad (2)$$

în care: $S$ este suprafața electrodului în $cm^2$, $n$ – numărul de electroni, $D_{Ox}$ – coeficientul de difuzie al speciei electroactive Ox în $cm^2/s$; $v$ – viteza de baleiaj în V/s; $C_{Ox}$ – concentrația speciei electroactive în $mol \cdot dm^{-3}$, iar $K$ un coeficient de proporționalitate. Curentul maxim $i_m$ este deci proporțional cu concentrația $C_{Ox}$ și dependent de viteza de baleiaj care trebuie să fie constantă într-o serie de determinări. Potențialul corespunzător maximului pe curba $i = \varphi(E)$ este dependent de potențialul standard al speciei electroactive și deci o mărime care caracterizează calitativ specia supusă analizei.

*Caracteristicile metodei.* Sensibilitatea metodei este net superioară comparativ cu polarografia clasică, coborînd pînă la $10^{-7}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Această sensibilitate se realizează prin mărirea suprafeței electrodului, și deci a curentului de electroliză, și de asemenea datorită curentului rezidual capacitiv care, la valori mici ale vitezei de baleiaj, este mai mic decît la electrodul picurător de mercur. Metoda are și avantajul utilizării electrozilor ficși și lipsa agitării soluției. Electrozii folosiți pot fi solizi sau sub forma unei pături de mercur. C. liniară este folosită atît în scopuri analitice prin calibrarea semnalului $i_m$ în raport cu soluții etalon de concentrații cunoscute, cît și pentru studiul reacțiilor electrochimice. În ultimul caz se compară curentul maxim al curbelor de oxidare și de reducere, obținute prin baleiajul de potențial în ambele sensuri, fapt care constituie un criteriu de rapiditate al reacției electrochimice, așa cum arată fig. 5.

V. și *Amperometrie*, *Analiză electrochimică*

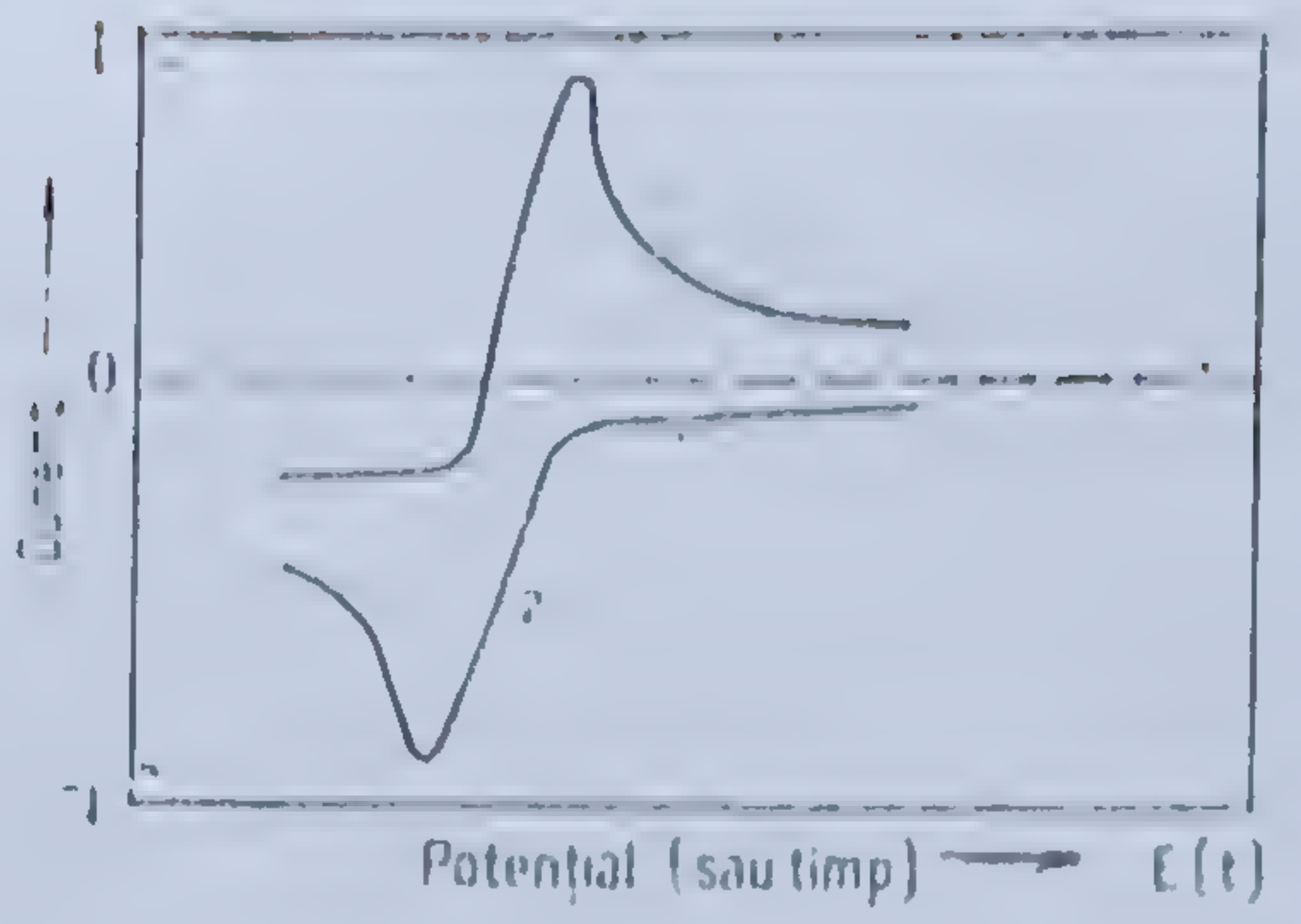


Fig. 5. Curbele curent-potențial (curent-timp) pentru un sistem oxidant-reducător conjugat, prin baleaj de potențial în ambele sensuri:
*1* – curba de oxidare, potențial crescător; *2* – curba de reducere, potențial descrescător.

*Bibl.:* Charot, G., Badoz-Lambling I., Trémillon, B., *Les réactions electrochimiques*, Masson, Paris, 1959; Rosset, R., *Les méthodes polarographiques récentes*, în *Introduction aux méthodes électrochimiques*, coordonator Robin, J., Masson, Paris, 1967.

**CRONOPOTENȚIOMETRIE,** grup de metode electrochimice de analiză care utilizează curbele potențial-timp la curent impus. Spre deosebire de metodele electrochimice clasice, care apelează la un regim staționar de difuzie, c. are la bază un regim nestaționar, în care fenomenele de electrod evoluează în funcție de timp. În condiții asemănătoare, metodele cronoamperometrice utilizează curbele curent–timp la potențial impus (v. *Cronoamperometrie*). Electrozii utilizați în c. sînt electrozi ficși (cu suprafață constantă), iar soluția supusă electrolizei nu este agitată. În c., curentul de electroliză fiind constant, electroliza se efectuează la viteză constantă. Concentrația speciilor electroactive la suprafața electrodului se micșorează în timp. Pentru un proces de reducere, concentrația oxidantului scade, iar concentrația reducătorului său conjugat crește și, drept urmare, potențialul de echilibru $E_e$ al electrodului variază în funcție de timp, odată cu raportul $[Ox]_{el}/[Red]_{el}$ din relația $E_e = E^\circ + \frac{RT}{Z\mathcal{F}} n \frac{[Ox]_{el}}{[Red]_{el}}$. În absența migrării și a convecției, transportul speciilor electroactive se realizează numai prin difuzie, care, fiind un proces lent, nu compensează schimbările de concentrație pe suprafața electrodului și deci nu se atinge un regim staționar. În aceste condiții concentrația speciei care se transformă prin electroliză scade continuu în timp, ajungînd în final să se anuleze, așa cum arată repartiția de concentrație în fig. 1. La timpul $t = 0$, concentrația speciei electroactive $C_0$ are aceeași valoare în toată soluția, după care se

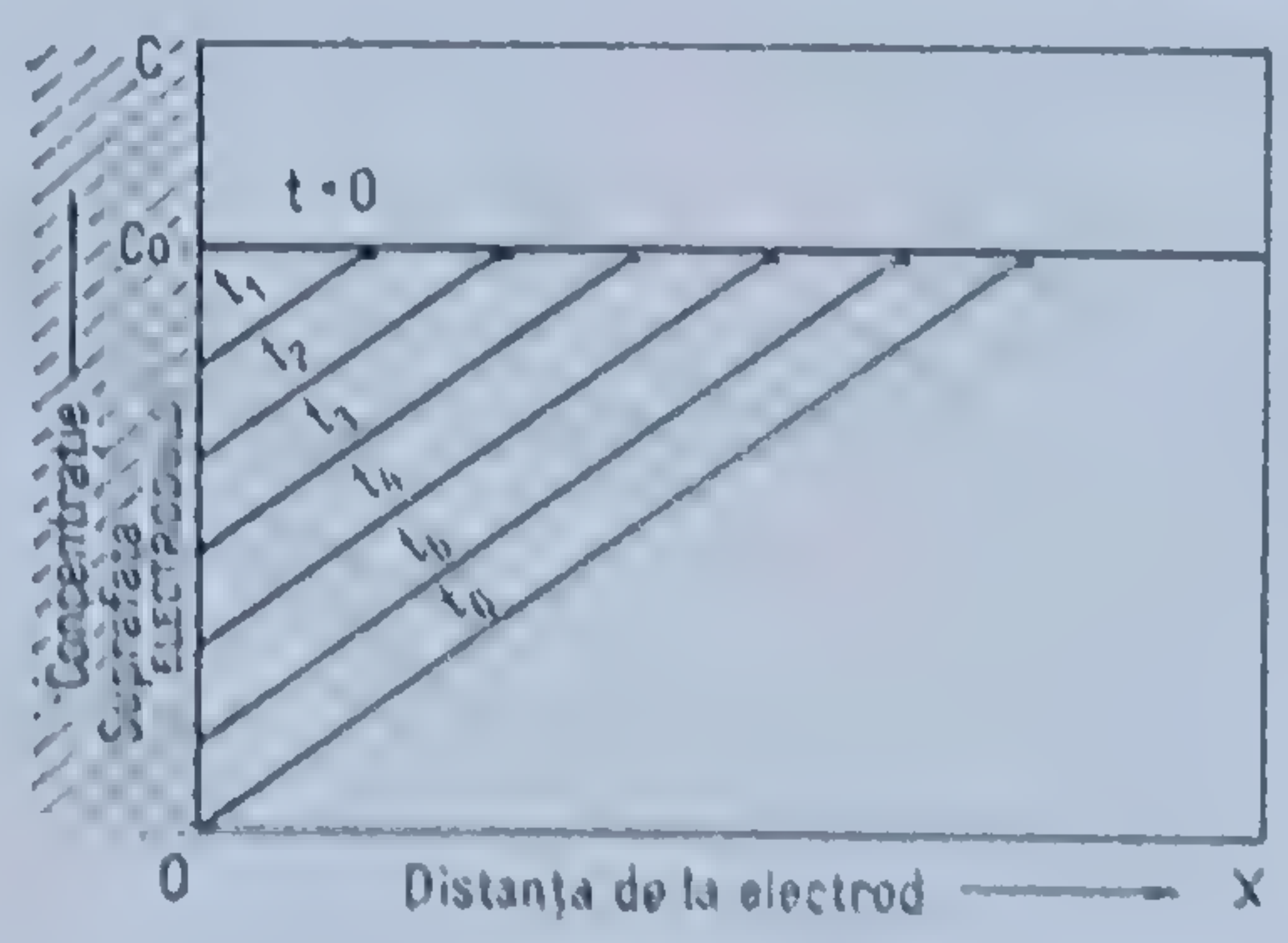


Fig. 1. Evoluția concentrației speciei electroactive în funcție de timp și de distanța de la suprafața electrodului, la curent constant:
$C_0$ – concentrația inițială la $t = 0$; $t$ – timpul.

— în același timp concentrația speciei electroactive scade la suprafața electrodului și drept urmare curentul începe să fie controlat de difuzie;

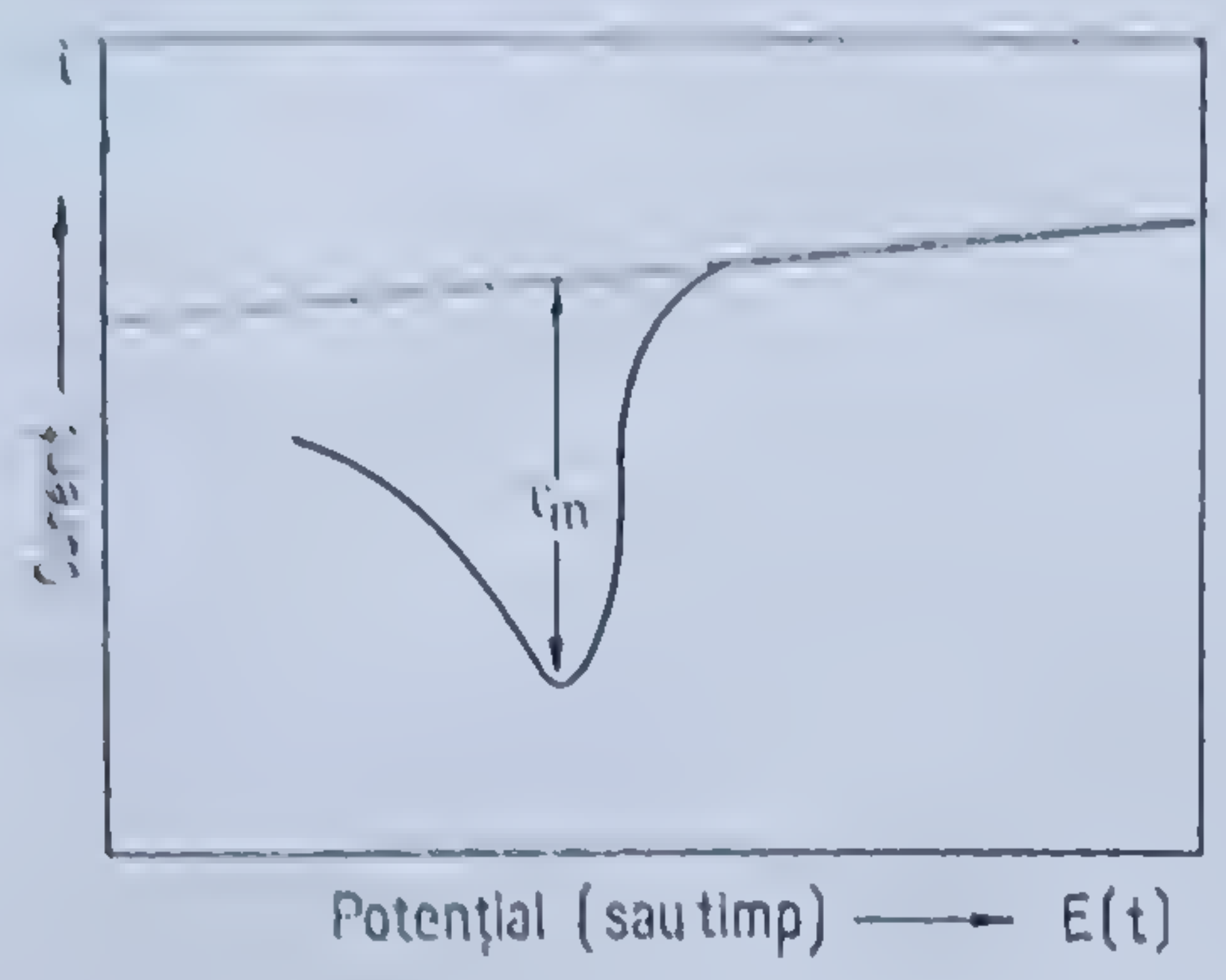


Fig. 4. Curba curent-potențial (curent-timp) pentru un proces de reducere ($i'_m$ — curent minim).

— începînd de la o anumită valoare a potențialului, micșorarea vitezei de transport prin difuzie devine mai importantă decît creșterea vitezei reacției electrochimice prin mărirea potențialului și ca urmare curentul de electroliză începe să scadă.

Ca urmare a acestor fenomene care se produc în celula electrochimică, curba $i = \varphi(E)$ [sau $i = \varphi(t)$] prezintă un maxim căruia îi corespunde o valoare maximă a curentului, $i_m$. Curentul maxim se exprimă prin:

$$i_m = K \cdot S \cdot n^{3/2} \cdot D_{Ox}^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_{Ox} \qquad (2)$$

în care: $S$ este suprafața electrodului în cm$^2$, $n$— numărul de electroni, $D_{Ox}$— coeficientul de difuzie al speciei electroactive Ox în cm$^2$/s; $v$ — viteza de baleiaj în V/s; $C_{Ox}$ — concentrația speciei electroactive în mol$\cdot$dm$^{-3}$, iar $K$ un coeficient de proporționalitate. Curentul maxim $i_m$ este deci proporțional cu concentrația $C_{Ox}$ și dependent de viteza de baleiaj care trebuie să fie constantă într-o serie de determinări. Potențialul corespunzător maximului pe curba $i = \varphi(E)$ este dependent de potențialul standard al speciei electroactive și deci o mărime care caracterizează calitativ specia supusă analizei.

*Caracteristicile metodei.* Sensibilitatea metodei este net superioară comparativ cu polarografia clasică, coborînd pînă la $10^{-7}$ mol$\cdot$dm$^{-3}$. Această sensibilitate se realizează prin mărirea suprafeței electrodului, și deci a curentului de electroliză, și de asemenea datorită curentului rezidual capacitiv care, la valori mici ale vitezei de baleiaj, este mai mic decît la electrodul picurător de mercur. Metoda are și avantajul utilizării electrozilor ficși și lipsa agitării soluției. Electrozii folosiți pot fi solizi sau sub forma unei pături de mercur. C. liniară este folosită atît în scopuri analitice prin calibrarea semnalului $i_m$ în raport cu soluții etalon de concentrații cunoscute, cît și pentru studiul reacțiilor electrochimice. În ultimul caz se compară curentul maxim al curbelor de oxidare și de reducere, obținute prin baleiajul de potențial în ambele sensuri, fapt care constituie un criteriu de rapiditate al reacției electrochimice, așa cum arată fig. 5.

V. și *Amperometrie, Analiză electrochimică*

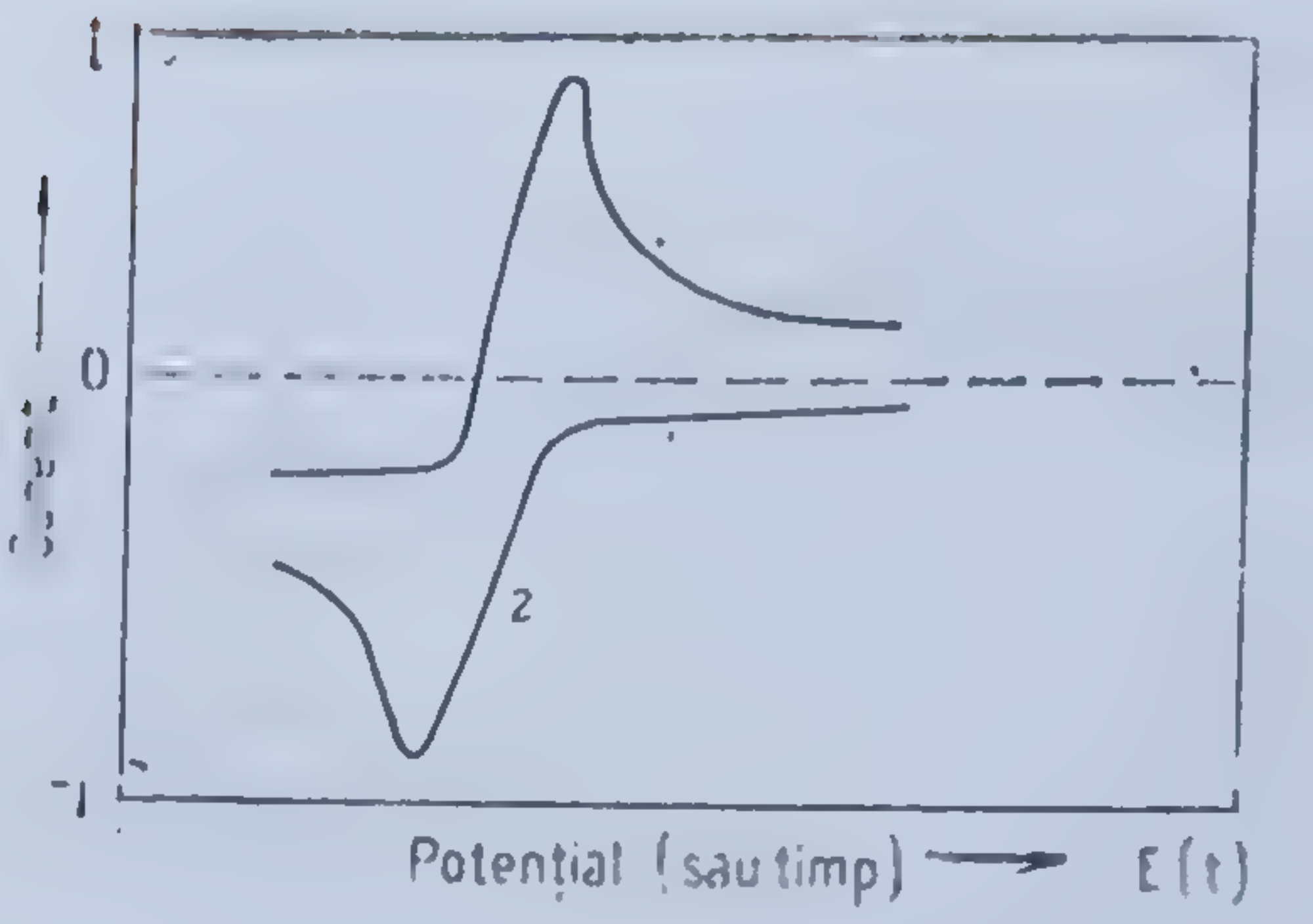


Fig. 5. Curbele curent-potențial (curent-timp) pentru un sistem oxidant-reducător conjugat, prin baleaj de potențial în ambele sensuri:
*1* — curba de oxidare, potențial crescător; *2* — curba de reducere, potențial descrescător.

*Bibl.:* Charot, G., Badoz-Lambling I., Trémillon, B., *Les réactions electrochimiques*, Masson, Paris, 1959; Rosset, R., *Les méthodes polarographiques récentes*, în *Introduction aux méthodes électrochimiques*, coordonator Robin, J., Masson, Paris, 1967.

**CRONOPOTENȚIOMETRIE**, grup de metode electrochimice de analiză care utilizează curbele potențial-timp la curent impus. Spre deosebire de metodele electrochimice clasice, care apelează la un regim staționar de difuzie, c. are la bază un regim nestaționar, în care fenomenele de electrod evoluează în funcție de timp. În condiții asemănătoare, metodele cronoamperometrice utilizează curbele curent—timp la potențial impus (v. *Cronoamperometrie*). Electrozii utilizați în c. sînt electrozi ficși (cu suprafață constantă), iar soluția supusă electrolizei nu este agitată. În c., curentul de electroliză fiind constant, electroliza se efectuează la viteză constantă. Concentrația speciilor electroactive la suprafața electrodului se micșorează în timp. Pentru un proces de reducere, concentrația oxidantului scade, iar concentrația reducătorului său conjugat crește și, drept urmare, potențialul de echilibru $E_e$ al electrodului variază în funcție de timp, odată cu raportul $[\mathrm{Ox}]_{el}/[\mathrm{Red}]_{el}$ din relația $E_e = E^\circ + \frac{RT}{Z\mathcal{F}} n \frac{[\mathrm{Ox}]_{el}}{[\mathrm{Red}]_{el}}$. În absența migrării și a convecției, transportul speciilor electroactive se realizează numai prin difuzie, care, fiind un proces lent, nu compensează schimbările de concentrație pe suprafața electrodului și deci nu se atinge un regim staționar. În aceste condiții concentrația speciei care se transformă prin electroliză scade continuu în timp, ajungînd în final să se anuleze, așa cum arată repartiția de concentrație în fig. 1. La timpul $t = 0$, concentrația speciei electroactive $C_0$ are aceeași valoare în toată soluția, după care se

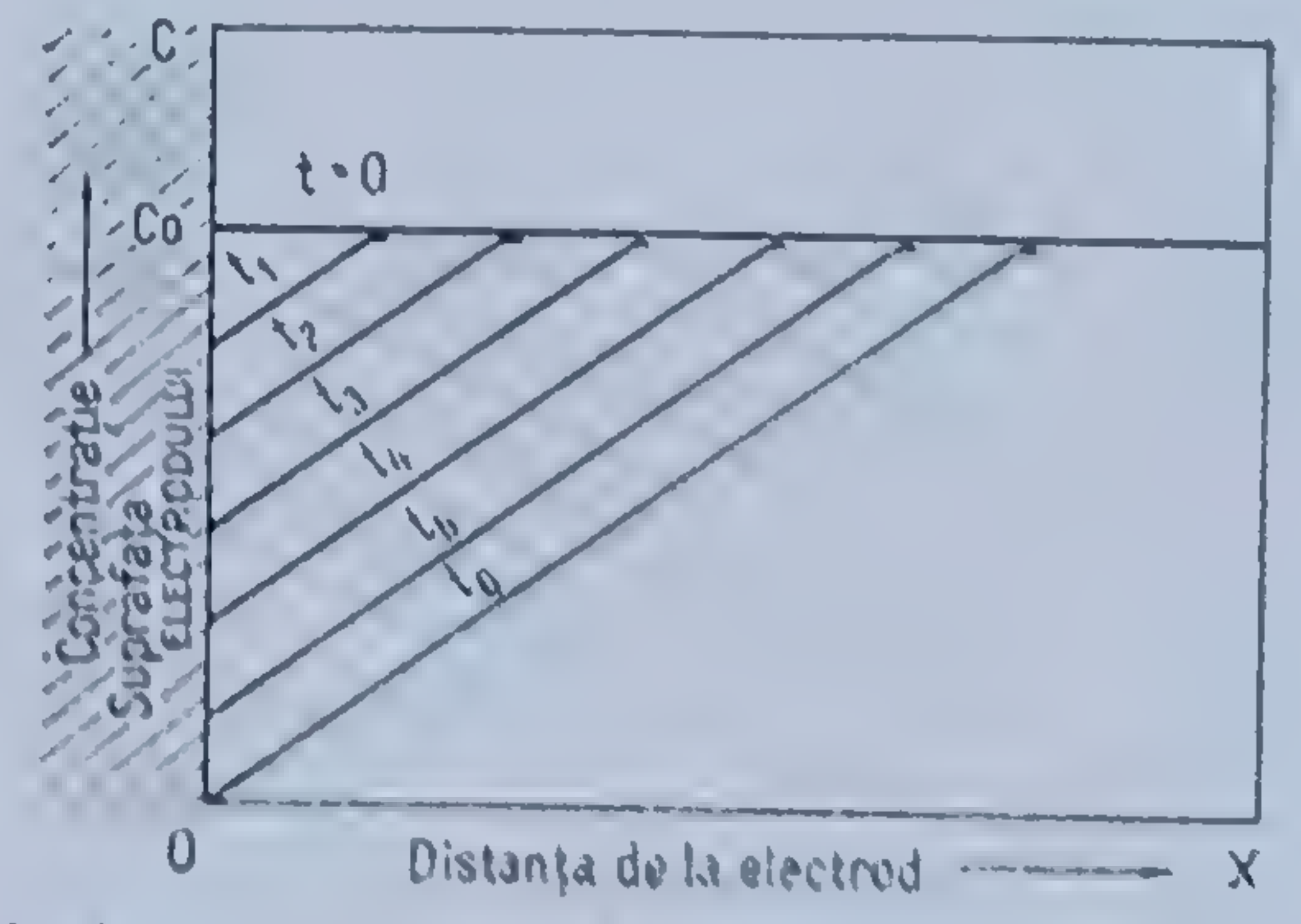


Fig. 1. Evoluția concentrației speciei electroactive în funcție de timp și de distanța de la suprafața electrodului, la curent constant:
$C_0$ — concentrația inițială la $t = 0$; $t$ — timpul.

micşorează, tinzînd către zero. În acelaşi timp concentraţia speciei conjugate, formată prin electroliză, creşte de la zero la $C_0$. Raportul $\frac{[\mathrm{Ox}]_{\mathrm{el}}}{[\mathrm{Red}]_{\mathrm{el}}}$ variază deci teoretic de la $+\infty$ la $-\infty$. Cînd concentraţia speciei electroactive, de exemplu Ox, se anulează pe suprafaţa electrodului, potenţialul variază deci brusc, aşa cum se arată pe curba $E = \varphi(t)$ (fig. 2). Timpul după care se produce variaţia bruscă de potenţial, $\tau$, este numit *timp de tranziţie*. Exprimînd concentraţiile pe suprafaţa electrodului :

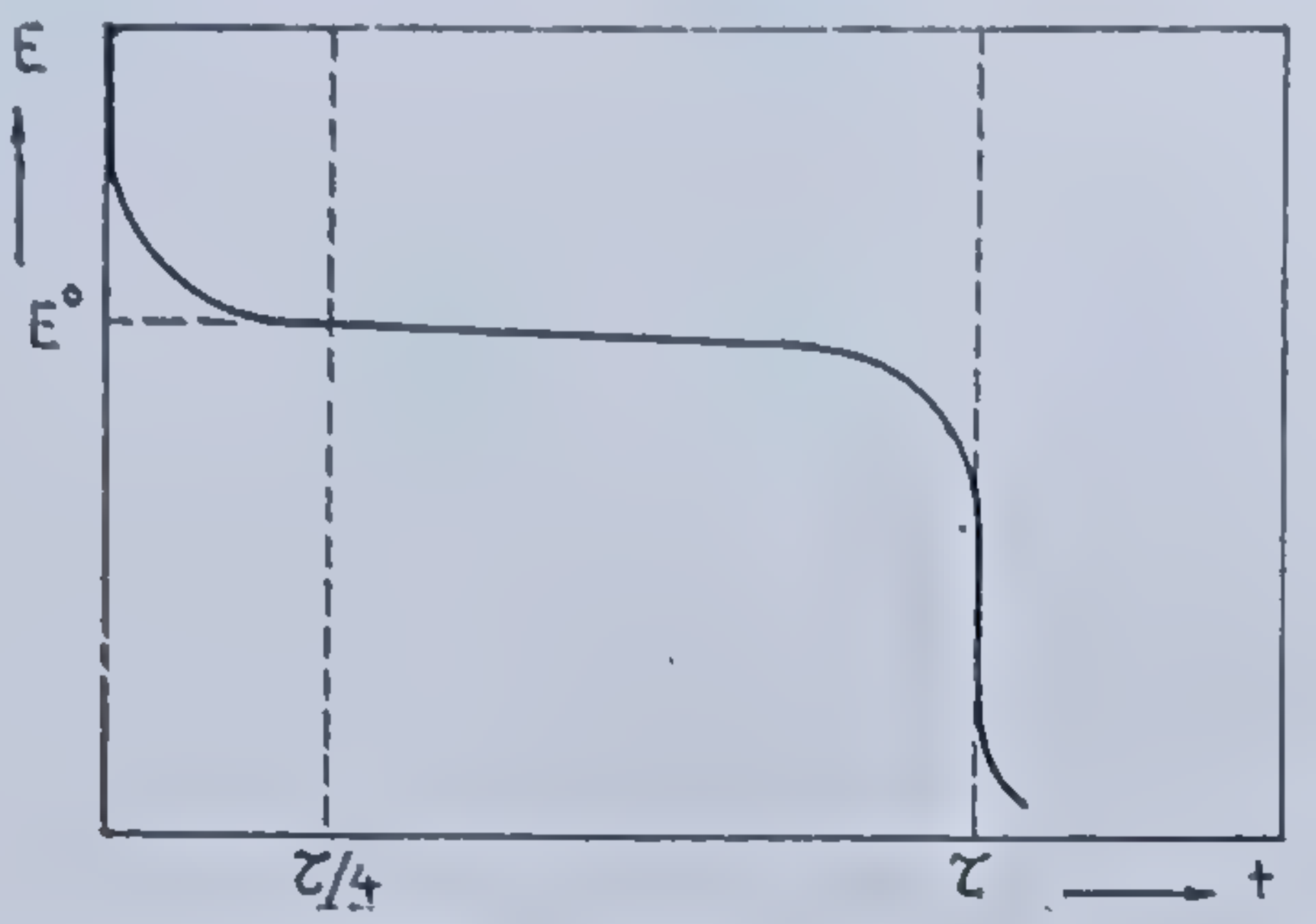


Fig. 2. Variaţia potenţialului în funcţie de timp, la intensitate de curent constantă pentru un proces de reducere ($\tau$ — timpul de tranziţie).

$$[\mathrm{Ox}]_{\mathrm{el}} = C_0 - \varphi\,(t) \quad \text{şi} \quad [\mathrm{Red}]_{\mathrm{el}} = \varphi(t)$$

pentru un proces de reducere, în cazul unei reacţii electrochimice rapide, se obţine :

$$E_{\mathrm{e}} = E^\circ + \frac{0{,}059}{z}\,\lg\,\frac{C_0 - Y\cdot t^{1/2}}{Y\cdot t^{1/2}}$$

în care : $Y = \frac{2i}{\pi^{1/2}\,Z\cdot\mathcal{F}\cdot D^{1/2}}$, $i$ — curentul de electroliză ; $z$ — numărul de electroni ; $\mathcal{F}$ — numărul lui Faraday, iar $D$ — coeficientul de difuzie. Notînd $\tau^{1/2} = \frac{C_0}{Y}$, potenţialul de echilibru devine :

$$E_{\mathrm{e}} = E^\circ + \frac{0{,}059}{z}\,\lg\,\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}},$$

din care rezultă că potenţialul $E_e$ la $t = \frac{\tau}{4}$ este egal cu potenţialul standard ($E^\circ$) al cuplului redox din care face parte specia electroactivă (v. fig. 2). Se mai poate observa că reprezentarea $E_e = \varphi\,(t^{1/2})$ are o ecuaţie de aceeaşi formă cu a curbelor $i = \varphi(E)$ şi deci $\tau^{1/2}$ joacă acelaşi rol ca şi curentul limită de difuzie, fiind proporţional cu concentraţia $C_0$ a speciei electroactive în soluţie. Dacă specia electroactivă, de exemplu un oxidant, se reduce în două trepte, curba $E = \varphi(t)$ prezintă două unde şi deci doi timpi de tranziţie (v. fig. 3).

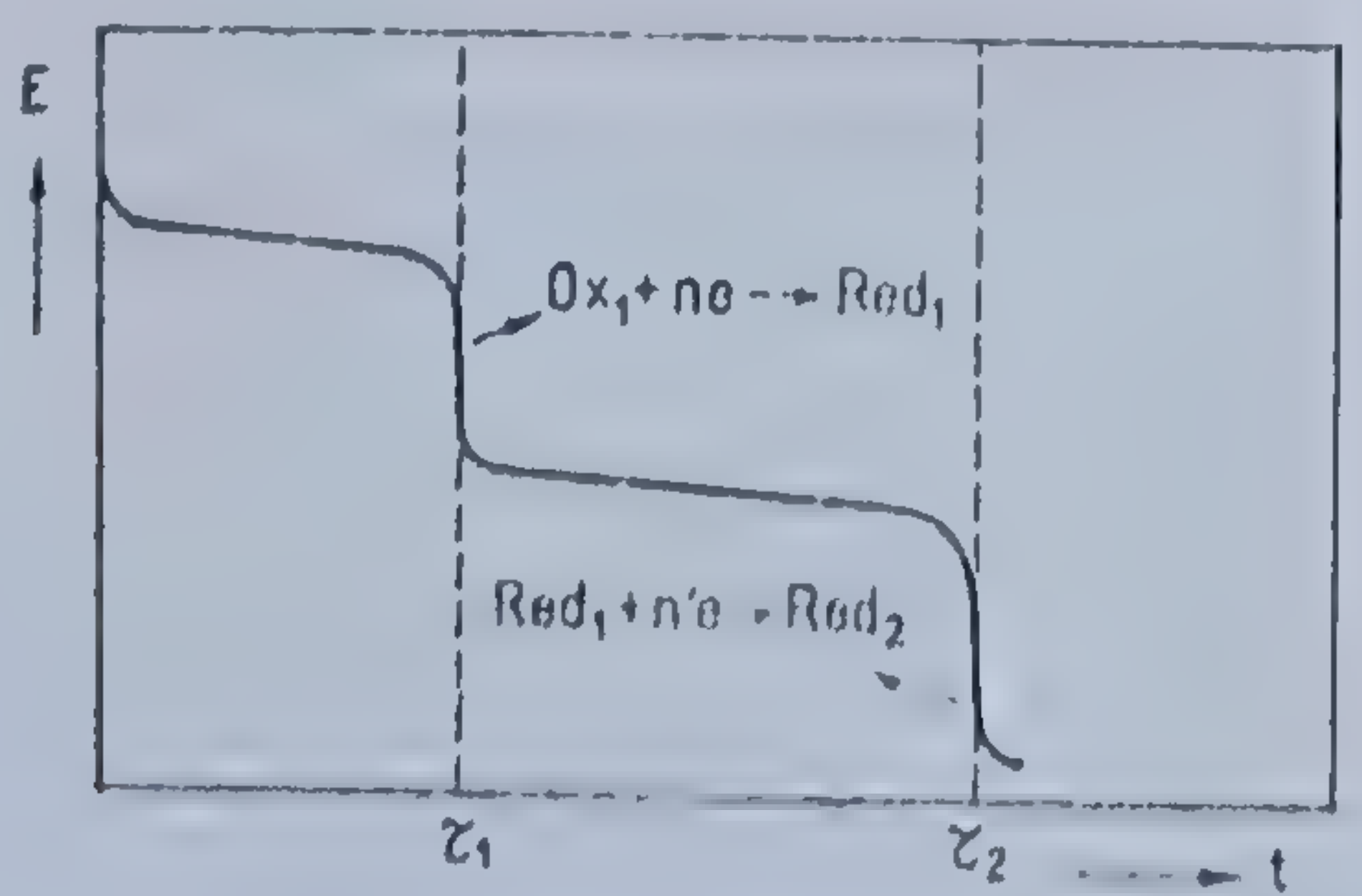


Fig. 3. Variaţia potenţialului în funcţie de timp, la intensitate de curent constantă, pentru un proces de reducere în două trepte.

De asemenea, se obţin curbe cu mai multe unde şi în cazul prezenţei în soluţia analizată a mai multor specii care se pot reduce succesiv. În astfel de cazuri, primul timp de tranziţie $\tau_1$ corespunde reducerii oxidantului cu potenţial de reducere mai mare şi este dependent numai de concentraţia acestui oxidant. Următorul timp de tranziţie $\tau_2$ corespunde reducerii simultane a primului şi a celui de al doilea oxidant şi deci $\tau_2$ este funcţie şi de $\tau_1$ ş.a.m.d. În fig. 4 este reprezentată curba $E = \varphi\,(t)$ pentru o soluţie care conţine $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ şi $Zn^{2+}$. Metodele cronopotenţiometrice au o largă utilizare în analiza chimică. Sensibilitatea lor este superioară metodelor polarografice clasice, fiind de ordinul $10^{-6}$ mol·dm$^{-3}$. Precizia este de asemenea superioară metodelor polarografice, iar selectivitatea este asemănătoare acestora. Două specii electroactive se pot determina în prezenţă prin c. dacă $\Delta E^\circ \geqslant 0{,}1$ V. Principiul operaţional al analizei cronopotenţiometrice este cel clasic, apelîndu-se la o curbă de calibrare $\tau = \varphi\,(C_0)$.

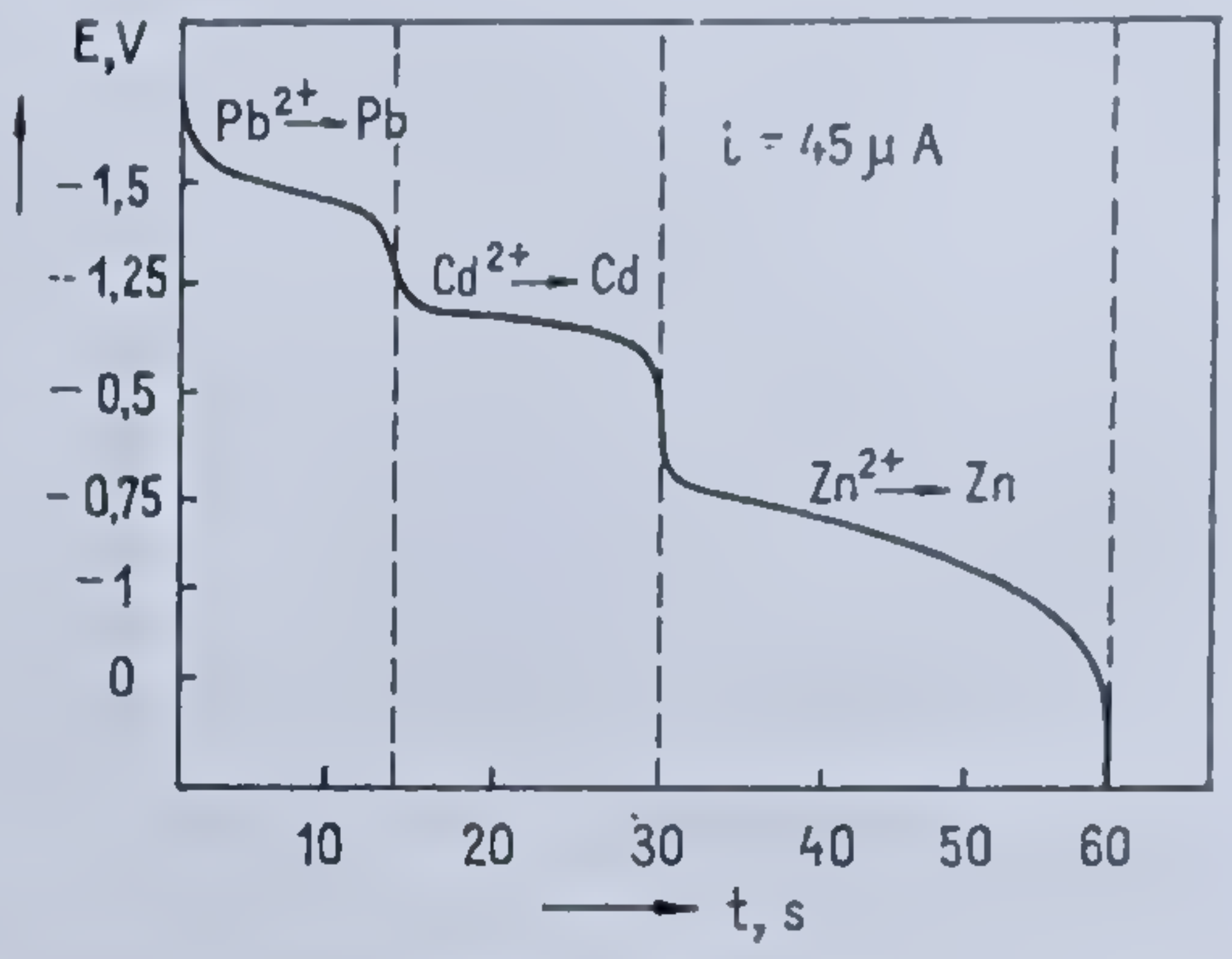


Fig. 4. Curba potenţial-timp la intensitate de curent constantă, pentru reducerea ionilor $Pb^{2+}$, $Cd^{2+}$ şi $Zn^{2+}$ pe electrod de mercur ($C_{Pb^{2+}} = C_{Cd^{2+}} = C_{Zn^{2+}} = 10^{-4}$ mol·dm$^{-3}$ în $KNO_3$, 0,1 mol·dm$^{-3}$).

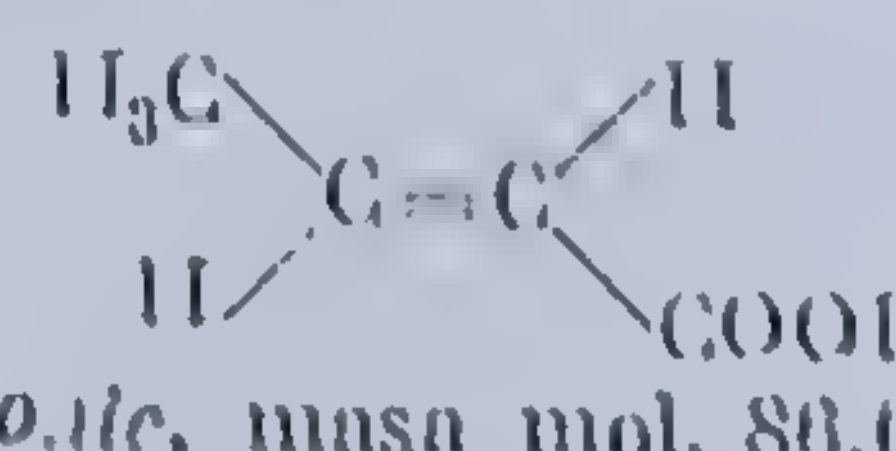
**Titrarea cronopotenţiometrică.** Implicînd specia electrochimică într-o reacţie chimică de titrare şi măsurînd timpul de tranziţie $\tau$ după fiecare adăugare a soluţiei reactivului de titrare, se trasează curba de titrare $\tau^{1/2} = \varphi$ (volum) care permite determinarea volumului de echivalenţă.

C. constituie şi o metodă de investigaţie în domeniul chimiei fizice, permiţînd determinarea constantelor de difuzie, a potenţialelor standard, a vitezelor de reacţie.

V. şi *Amperometrie, Analiză electrochimică, Analiză volumetrică, Cronoamperometrie.*

*Bibl.:* Charot, G., Badoz-Lambling, J., Trémillon, B., *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959 ; Kolthoff I. M., Elving, P. J., *Treatise on Analytical Chemistry*, vol. IV, Interscience Publishers, New York, 1969.

**CROTONIC, ACID ~** (acid *trans*-2-butenoic, *trans*-β-metilacrilic, *trans*- sau α-crotonic), $C_4H_6O_2$,



izomerul *cis* se numeşte *acid izocrotonic*, masa mol. 86,088. Substanţă solidă, incoloră, cristalină, sub formă de ace monoclinice sau prisme, cu p.t. 71,4...71,7°C (din apă sau ligroină), p.f. 189°C, 81°C/13 mm Hg, $d_4^{80}$ 0,964, $n_D^{80}$ 1,4228, tensiunea de vapori în stare solidă 0,18 mm Hg/30°C, 6,6 mm Hg/70°C, căldura de combustie 478 kcal/mol, $K_a$ 2,04·10$^{-5}$ la 25°C, $pK_a$ 4,69. Solubilitatea în apă în funcţie de temperatură :

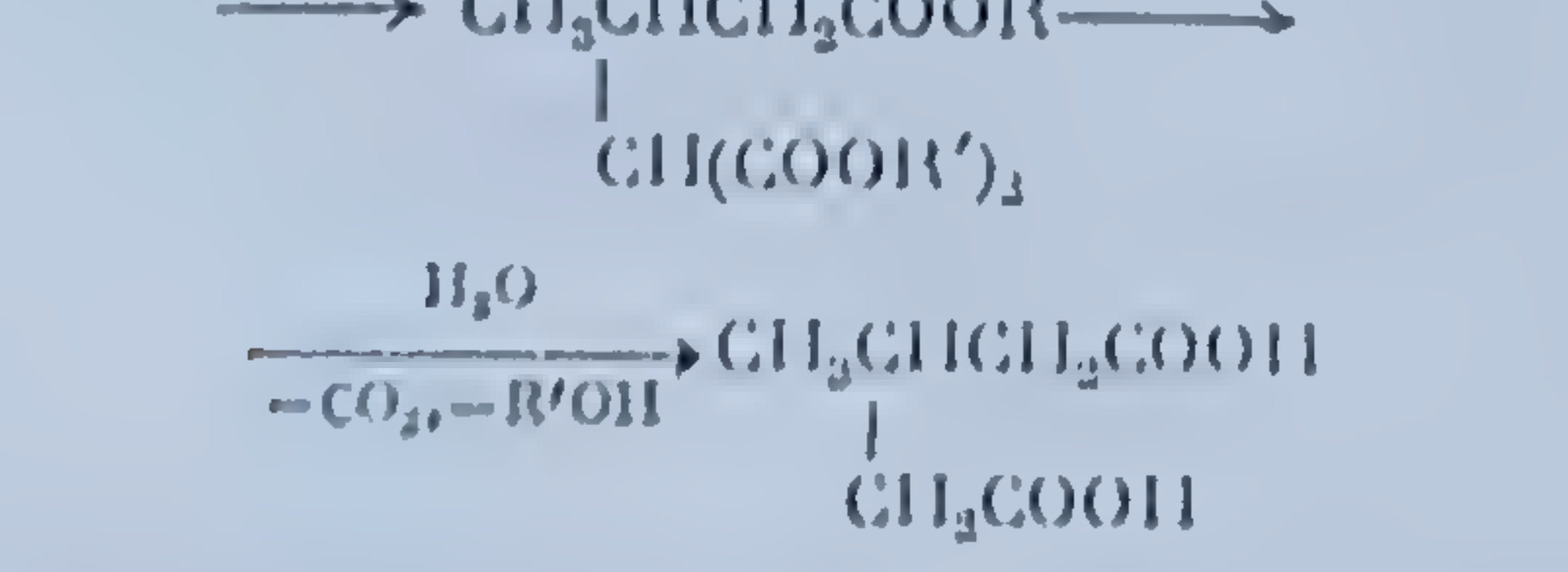
| g/100 g apă | 4,15 | 5,46 | 7,61 | 9,4 | 12,2 | 65,6 | 126 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| temperatura, C° | 0 | 10 | 20 | 25 | 30 | 40 | 42 |

Solubilitatea în solvenţi organici (g/100 g solvent la 25°C) : alcool etilic : 52,5 ; toluen : 37,5 ; acetonă : 53,0. Amestecul eutectic cu acid izocrotonic conţine 30% acid crotonic şi are p.t. −3°C. Acidul crotonic a fost preparat prima dată în 1863. În prezent se prepară la scară industrială prin oxidarea crotonaldehidei cu aer sau oxigen. La temperaturi mai ridicate se formează şi acid izocrotonic. În procedeul continuu se foloseşte un solvent organic inert (benzen, acetat de metil, acetonă, metiletilcetonă), în cantitate aproximativ egală cu crotonaldehida, conţinînd pînă la 10% apă. Catalizatorul este un amestec de acetat de cupru şi acetat de cobalt sau mangan, iar temperatura se menţine la 35...50°C. În metoda de laborator, oxidarea se face cu oxid de argint, în mediu alcalin, la 15...20°C, şi rezultă doar izomerul *trans*. Alte procedee de laborator sînt condensarea acetaldehidei în soluţie eterică anhidră cu acid malonic în prezenţă de amine (piridină, piperidină, dietilamină), precum şi izomerizarea acidului vinilacetic (acid 3-butenoic), prin încălzire cu acid sulfuric 50% sau cu o soluţie de hidroxid alcalin la 100°C (Fittig, 1880). Un alt procedeu este eliminarea de hidracid din acizi α- şi β-clorobutirici, prin tratare cu hidroxid de potasiu alcoolic. Acidul β-hidroxibutiric elimină apă la încălzire cu acid sulfuric diluat cu formare de acid crotonic. Acidul crotonic posedă o structură conjugată C= C−C = O care influenţează în mare măsură vitezele şi sensul multora dintre reacţiile sale, comparativ cu acidul saturat. Esterificarea decurge mai greu şi mult mai lent, iar esterii participă cu multă uşurinţă în reacţii de hidroliză sau alcooliză. De asemenea, esterii crotonici participă uşor în reacţia de condensare Claisen. Cu ester oxalic rezultă un α-cetodiester :

$$CH_3-CH=CH-COOEt + EtOOC-COOEt \rightarrow$$

$$\rightarrow EtOOC-CO-CH_2-CH=CH-COOEt + EtOH$$

Acidul crotonic suferă numeroase reacţii de adiţie la dubla legătură etilenică. Se hidrogenează în prezenţă de catalizatori de Pt, Pd sau Ni la acid butiric. Prin adiţia clorului rezultă acidul α,β-diclorobutiric (p.t. 63°C) care se izomerizează prin încălzire, la 100°C, în tub închis cu acid clorhidric conc. la diastereoizomerul cu p.t. 78°C (corespunzător adiţiei clorului la acidul izocrotonic). Adiţia bromului este catalizată de urme de apă sau de acid bromhidric. Hidracizii se adiţionează cu formare de acizi β-halobutirici. Prin adiţia apei la fierbere în acid sulfuric 20% sau în acid percloric 1−2 *N*, la 90...110°C, rezultă acidul β-hidroxibutiric. Acidul hipocloros formează un amestec de 74% acid α-cloro-β-hidroxibutiric şi 26% acid β-cloro-α-hidroxibutiric. Amoniacul şi aminele conduc la derivaţi ai acidului β-aminobutiric. Acidul crotonic participă în reacţii dien : cu butadiena la 150...170°C formează acid Δ⁴-tetrahidro-*o*-toluic, p.t. 68°C. Esterii acidului crotonic iau parte în reacţia Michael cu esterii malonic sau acetilacetic sodaţi :



$$CH_3CH=CHCOOR + NaCH(COOR')_2 \xrightarrow{H_2O} CH_3\underset{\displaystyle CH(COOR')_2}{\underset{|}{C}H}CH_2COOR \xrightarrow[-CO_2,\,-R'OH]{H_2O} CH_3\underset{\displaystyle CH_2COOH}{\underset{|}{C}H}CH_2COOH$$

şi de asemenea, participă în reacţii de alchilare Friedel-Crafts a arenelor : cu benzen în prezenţă de clorură de aluminiu formează acid β-fenilbutiric. Prin iradiere cu radiaţii UV în soluţie toluenică se produce izomerizarea la acid izocrotonic, dar în proporţie de numai 4%. Oxidarea cu acid azotic conc. duce la acid acetic şi acid oxalic ; cu acid cromic rezultă acid acetic şi acetaldehidă ; prin topire alcalină cu hidroxid de potasiu rezultă doi moli de acetat de potasiu. Oxidarea cu aer în fază de vapori pe pentoxid de vanadiu la 400...500°C conduce la anhidridă maleică. În reacţia cu acid perbenzoic urmată de hidroliză se formează acidul eritro-α,β-dihidroxibutiric (p.t. 81,5°C), pe cînd acidul izocrotonic conduce la forma treo (p.t. 74°C). Cloratul de argint în prezenţă de tetroxid de osmiu dă rezultatul invers.

*Acid izocrotonic* (acid *cis*-2-butenoic, acid *cis*- sau β-crotonic) forma labilă, masa mol. 86,088, lichid cu p.t. 15,5°C (eter de petrol), p.f. 169°C, 74°C/15 mm Hg, $d_4^{20}$ 1,0265, $n_4^{20}$ 1,4456, $K_a$ 3,5·10⁻⁵ la 25°C, $pK_a$ 4,46, miscibil cu apa. Prin încălzire cu acid sulfuric 60% sau cu o urmă de acid clorhidric sau bromhidric trece în forma *trans*, stabilă. În soluţie apoasă sau de sulfură de carbon, izomerizarea este catalizată de urme de brom sau de iod la lumină solară. Se prepară prin hidrogenarea parţială a acidului tetrolic cu catalizator de paladiu sau prin reducerea acidului β-cloro-izocrotonic cu amalgam de sodiu. Separarea acidului crotonic de acidul izocrotonic se face pe baza solubilităţilor diferite ale sărurilor de sodiu în alcool etilic absolut. Izocrotonatul de sodiu se dizolvă în 4,5 părţi alcool, pe cînd crotonatul de sodiu este practic insolubil (1 parte în 380 părţi alcool).

**Derivaţi**

*Clorura de crotonil*, $CH_3CH=CHCOCl$, masa mol. 104,537, lichid incolor cu miros sufocant, p.f. 124...125°C, 34...36°C/18 mm Hg, $d_4^{20}$ 1,0905, $n_D^{18}$ 1,4600. Se prepară prin metoda obişnuită din acid crotonic şi agenţi de clorurare ($PCl_3$, $PCl_5$ $SOCl_2$).

*Crotonamidă*, (*trans*-2-butenamidă), $CH_3CH=CHCONH_2$, masa mol. 85,104, substanţă solidă, formează ace incolore, p.t. 159...160°C, sublimează uşor. Solubilitatea la temperatura camerei 2,8% în apă, 0,085% în eter etilic, 0,084% în benzen, ceva mai solubilă, în alcool etilic. Se prepară în mod obişnuit prin tratarea acidului crotonic sau a clorurii acide cu amoniac. Prin iradiere UV în soluţie de acetonă se izomerizează la izocrotonamidă (41%).

*Izocrotonamidă*, substanţă solidă cu p.t. 102°C.

*Crotononitril*, $CH_3CH=CHCN$, lichid cu p.f. 118...119°C.

*Izocrotononitril*, lichid cu p.f. 107,4°C, $d_4^{16}$ 0,8289, $n_D^{15}$ 1,42065.

*Esterii crotonici*. În general, esterii crotonici sînt lichide incolore, cu aromă plăcută. Cîţiva reprezentanţi sînt prezentaţi în tabelul 1. Acidul crotonic şi unii din esterii săi (metilic, vinilic) formează diverşi copolimeri cu acetatul de vinil, utilizaţi în industria textilă, ca apret, şi în industria hîrtiei. Crotonatul de butil prin tratare cu acid sulfhidric conduce la β,β'-tiodibutiratul de butil, utilizat ca plastifiant pentru cau-

*Tabelul 1*

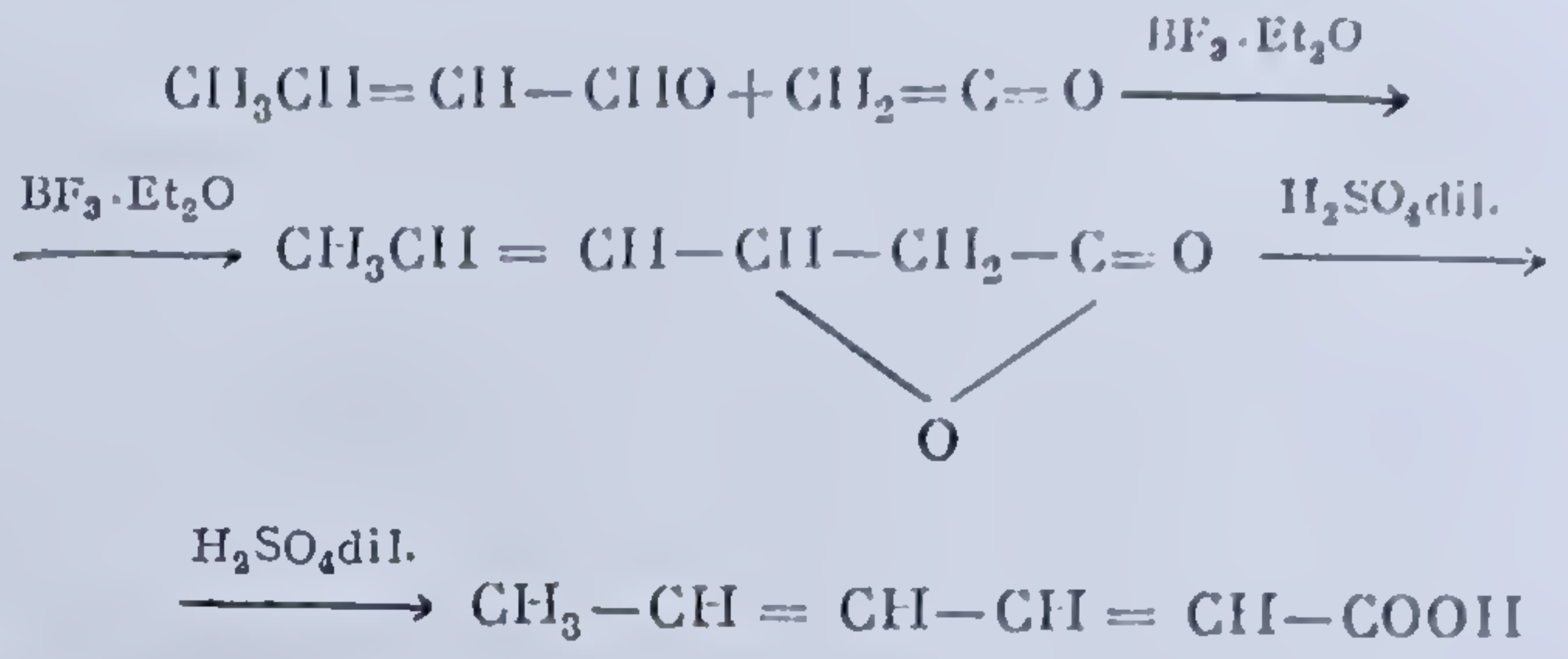
**Proprietăţile fizice ale unor esteri crotonici şi izocrotonici**

| Esteri | p.f., °C | $d_4^{20}$ | $n_D^{20}$ |
|---|---|---|---|
| Esteri crotonici | | | |
| metil | 119−120 | 0,9444 | 1,4242 |
| etil | 136−138 | 0,9175 | 1,4245 |
| *n*-propil | 156−157 | 0,9059 | 1,4285 |
| *n*-butil | 178 | 0,8989 | 1,4325 |
| vinil | 132,7 | 0,9410 | 1,4500 |
| alil | 190−192 | 0,9440 | 1,4465 |
| Esteri izocrotonici | | | |
| metil | 119 | | |
| et | 136 | 0,9183 | 1,4242 |

ciucul sintetic. Unii esteri crotonici (cu glicerolul, pentaeritritolul etc.) sînt plastifianţi pentru esterii celulozici. Alţi esteri (de amil, geranil, 2-metalil etc.) se utilizează în industria parfumurilor. Crotonaţii de benzil şi cianometil au proprietăţi insecticide.

*Anhidridă crotonică* (anhidridă *trans*-2-butenoică), $(CH_3CH{=}{=}CHCO)_2O$, $C_8H_{10}O_3$, masa mol. 154,17, lichid incolor cu miros caracteristic, p.f. 246...248°C, 131°C/20 mm Hg, 114°C/12 mm Hg, $d_4^{20}$ 1,0397, $n_D^{20}$ 1,4745. Reacţionează cu apa şi alcoolul etilic. Miscibilă cu eterul etilic. Se prepară prin încălzirea clorurii de crotonil cu crotonat de sodiu sau prin reacţia acidului crotonic cu anhidridă acetică ori cu cetenă. Se utilizează la prepararea crotonatului de celuloză.

**CROTONICĂ, ALDEHIDĂ ~** (2-butenal, β-metilacroleină, crotonaldehidă) $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH{=}O$, masa mol. 70,09, lichid incolor cu miros înţepător. Poate exista sub două forme stereoizomere : forma *trans*, stabilă, şi forma *cis*, nestabilă ; prima are p.t. −69°C, p.f. 102,2°C, $d_{20}^{20}$ 0,853, $n_D^{20}$ 1,4366, căldura de combustie 542,3 kcal/mol moment de dipol 3,54 D. Crotonaldehida formează un amestec azeotrop cu apa cu p.f. 84°C, cu concentraţia 24,3 % apă şi 75,7 % crotonaldehidă. Solubilitatea în apă este 18,1 g/100 ml apă la 20°C şi 19,2 g/100 ml apă la 5°C. Solubilitatea apei în crotonaldehidă este 9,5 g/100 g la 20°C şi 8 g/100 g la 5°C. Punct de inflamabilitate +8°C, limitele de explozie în aer 2—16 % (în volume), temperatura de autoaprindere 230°C. Concentraţia maximă admisă în aer 6 mg/m³. Crotonaldehida a fost descoperită de Liebig în 1858, iar structura ei a fost stabilită de Kekulé. Compusul a început să fie fabricat la scară industrială după 1924, fiind utilizat ca intermediar în sinteza butanolului şi a unor esteri. Crotonaldehida se poate fabrica prin deshidratarea aldolului în prezenţa unei soluţii diluate (sub 5 %) de acid (sulfuric, clorhidric, fosforic, acetic), la temperatura de fierbere. Crotonaldehida şi apa care rezultă se îndepărtează imediat din sistem prin distilare. Se obţin astfel randamente de 90 %. Deoarece crotonaldehida este foarte reactivă, suferă uşor reacţii de condensare şi se stabilizează prin adăugare de apă (7—12 %) sau acid acetic şi hidrochinonă (0,5 %). Reacţia de condensare a două molecule de acetaldehidă cu eliminarea unei molecule de apă, din care rezultă aldehidă crotonică, a generat denumirea de condensare crotonică atribuită procesului de condensare a compuşilor carbonilici în care rezultă compuşi carbonilici α,β-nesaturaţi. Crotonaldehida este foarte reactivă, avînd două centre de reacţie : dubla legătură C = C etilenică şi C = O carbonilică. În stare pură se rezinifică destul de rapid, gradul şi viteza de polimerizare depinzînd de temperatură, recipientul în care se stochează etc. Prin rezinificare se formează produşi coloraţi. S-au identificat dimeri ciclici. Apa şi hidrochinona au efecte inhibante ale rezinificării şi oxidării. Prin oxidare în prezenţă de acetat de cupru şi mangan se formează acid crotonic. Agenţii oxidanţi foarte energici provoacă ruperea dublei legături la acid acetic. În general, oxidarea este exotermă. Oxidată cu aer în fază de vapori, peste un catalizator mixt de oxizi de titan, molibden şi vanadiu, la 380°C, formează anhidridă maleică. Crotonaldehida se hidrogenează catalitic (nichel sau cupru, 180°C) în fază de vapori, la *n*-butiraldehidă şi alcool *n*-butilic. Hidrogenarea la butiraldehidă se poate realiza şi în faza lichidă, pe catalizator de nichel, la 70...80°C, sub presiune, cu randamente de 90—95 %. Prin tratare cu izopropoxid de aluminiu (în condiţiile reacţiei Meerwein-Ponndorf-Verley) sau cu hidrură de litiu şi aluminiu, se reduce doar grupa carbonilică, fără a afecta dubla legătură etilenică şi se formează alcool crotilic (p.f. 118°C). Adiţia halogenilor ($Cl_2$, $Br_2$) la dubla legătură etilenică se face uşor. Acidul clorhidric conduce prin adiţie la β-clorobutiraldehidă. Crotonaldehida participă în toate reacţiile tipice ale compuşilor carbonilici — condensări de tip aldolic sau crotonic. În prezenţă de acizi tari se rezinifică în urma unei reacţii violente. Poate condensa cu acetaldehida formînd aldehide nesaturate superioare (aldehidă sorbică, octatrienal) ; se autocondensează formînd octatrienal, dodecapentaenal şi hexadecaheptaenal. Datorită structurii conjugate, efectul activant se produce la grupa metil din poziţia 4. Prin reacţia Knoevenagel, crotonaldehida conduce la acid sorbic. Acesta se obţine şi prin condensarea cu cetenă în prezenţă de trifluorură de bor, intermediar formîndu-se lactona acidului 3-hidroxi-4-hexenoil-carboxilic :



$CH_3CH{=}CH{-}CHO + CH_2{=}C{=}O \xrightarrow{BF_3 \cdot Et_2O}$
$\xrightarrow{BF_3 \cdot Et_2O} CH_3CH = CH{-}CH{-}CH_2{-}C{=}O \xrightarrow{H_2SO_4\,dil.}$
O
$\xrightarrow{H_2SO_4\,dil.} CH_3{-}CH = CH{-}CH = CH{-}COOH$

Dacă condensarea se face în prezenţă de săruri de zinc sau cadmiu ale unor acizi graşi, la 30...60°C, rezultă un poliester cu masa moleculară cca 1 000, care prin termoliză la 110...
...220°C, în prezenţă de cantităţi catalitice de alcalii, în solvenţi inerţi (eteri ai di- sau trietilenglicolului), se transformă în acid sorbic. Crotonaldehida formează derivaţii specifici ai grupării carbonilice :

oximă — prisme, p.t. 119...120°C ;
semicarbazonă — p.t. 198...199°C ;
fenilhidrazonă — p.f. 169...171°C/25 mmHg ;
*p*-nitrofenilhidrazonă — ace brune, p.t. 184...185°C (EtOH) ;
2,4-dinitrofenilhidrazonă — ace roşii-purpurii, p.t. 190°C (benzen-eter de petrol) ;
*m*-nitrobenzoilhidrazonă — p.t. 174°C (MeOH) ;
dietil acetal — p.f. 147...148°C, 40...44°C/10 mmHg, $d_4^{18}$ 0,8473, $n_D^{20}$ 1,4097.

Prin condensare Doebner-Miller cu anilină în prezenţă de acid clorhidric şi clorură de zinc formează chinaldină. Crotonaldehida este o dienofilă foarte reactivă în reacţiile Diels-Alder. Cu butadiena formează 6-metil-3-ciclohexen-1-carboxaldehida, reacţia putînd deveni explozivă dacă se lucrează sub presiune. Prin reacţie cu alcooli în mediu acid se formează acetalii, dar se produce concomitent şi adiţia unei molecule de alcool la dubla legătură etilenică. Prin tratare cu metanol în mediu bazic rezultă β-metoxibutiraldehidă. Cea mai importantă utilizare a crotonaldehidei este în sinteza alcoolului *n*-butilic. De asemenea, se mai utilizează la fabricarea butiraldehidei, a acidului crotonic, a chinaldinei şi a alcoolului crotilic. Se apreciază că crotonaldehida este cel mai bun agent de odorizare care se poate adăuga la gazele combustibile inodore. O concentraţie de 0,5 g/10⁶ m³ aer poate provoca trezirea unei persoane adormite, iar jumătate din cantitatea aceasta este necesară pentru a atrage atenţia. Compusul are o tensiune de vapori destul de mare pentru a permite utilizarea sa în acest scop. Această aplicaţie se bazează pe efectul puternic lacrimogen al crotonaldehidei. Efectul lacrimogen se anihilează cu vapori de amoniac. Crotonaldehida se mai foloseşte la fabricarea unor acceleratori de vulcanizare, pentru reducerea indicelui de viscozitate a uleiurilor lubrifiante, ca solvent la rafinarea hidrocarburilor şi în tăbăcirea pieilor. Prin condensare cu uree sau tiouree se obţin aminoplaste.

**CUANTĂ,** termen utilizat pentru a caracteriza o mărime fizică la care nu se observă o variaţie continuă şi care se măsoară numai prin valori discontinui separate prin cantităţi finite. Fenomenul cuantic a fost pus în evidenţă de Planck (începutul sec. XX) la studiul radiaţiei termice a corpului solid incandescent. Acesta a introdus noţiunea de foton, cuantă de energie, definită ca cea mai mică cantitate de energie care se poate schimba între o undă electromagnetică şi materie. Cuanta de energie se exprimă prin relaţia :

cuanta de energie = $h\nu$, în care $h$ reprezintă constanta lui Planck (constanta universală de acţiune), iar $\nu$ — frecvenţa undei electromagnetice. În 1921 Stern şi Gerlach au dovedit experimental cuantificarea unei alte mărimi fizice, momentul cinetic.

**CUARŢ**, $SiO_2$, dioxid de siliciu, natural; prezintă o serie de modificaţii polimorfe (fig. 1) dintre care cele mai importante sînt: c., tridimitul şi cristobalitul. C., forma cea mai

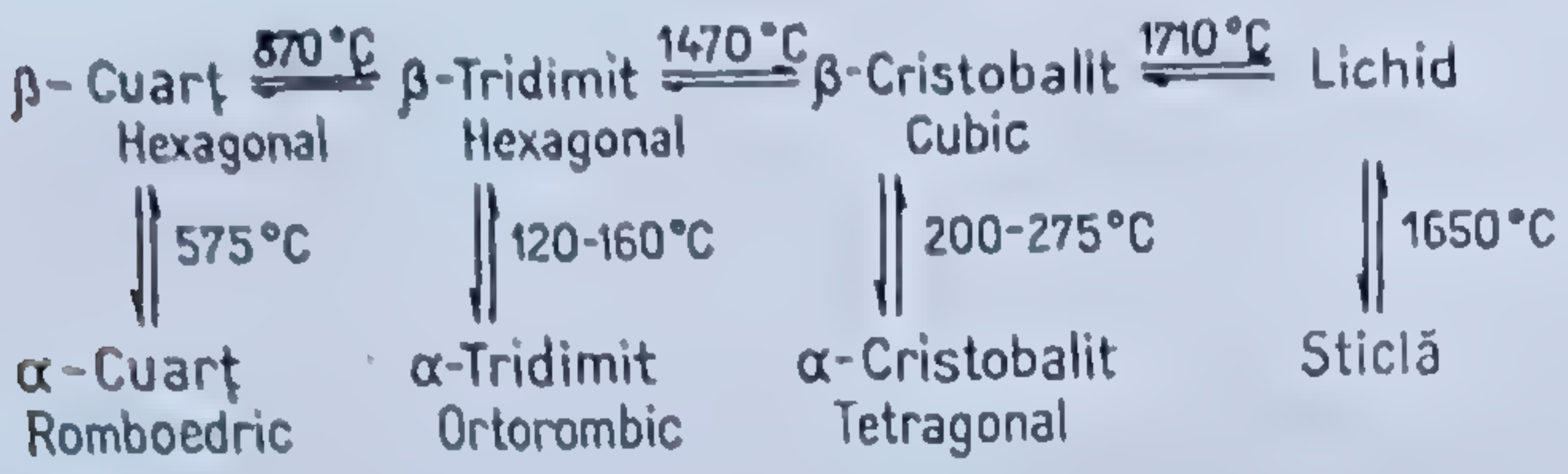


Fig. 1.

stabilă a silicei, masa mol. 60,06, cristalizează în reţele romboedrice (α) sau hexagonale (β), constituite din tetraedri de $SiO_4$ astfel situaţi, încît fiecare atom de oxigen este comun la doi tetraedri, forma romboedrică avînd un aranjament mai compact decît cea hexagonală (fig. 2). În funcţie de modul în care sînt orînduiţi tetraedrii în jurul axelor ternare elicoidale, ambele forme de cuarţ α şi β sînt enantiomorfe (fig. 3), capabile să rotească planul luminii polarizate la stînga sau dreapta, după cum c. este levogir sau dextrogir. Se cunosc numeroase varietăţi de c. natural cristalizat şi foarte diferit colorate în funcţie de impurităţile conţinute: *cristal de stîncă* transparent, incolor (diamante de Maramureş), *cuarţul fumuriu* — galben spre brun, *morion* — negru, *ametist* — de la violet pînă la albastru-roşu, *citrinul* — galben. C. are duritate etalon 7 (scara Mohs), spărtură concoidală, sticloasă, nu clivează, $d$ 2,65, este piezoelectric, are conductibilitatea electrică de $10^3-10^4$ ori mai mare în direcţia axei ternare decît în direcţii perpendiculare pe ea, este transparent pentru razele ultraviolete, p.t. 1 713°C şi p.f. 2 950°C. C. topit, prin răcire se transformă în sticlă de c., o soluţie subrăcită fără p.t. definit, cu coeficient de dilatare termică de cca 18 ori mai mic decît al sticlei ordinare. Această proprietate permite sticlei de c. înroşite să fie răcită în apă, fără a se sparge. Nu se topeşte în flacără şi este foarte rezistent la agenţii chimici. Insolubil în apă, c. este atacat la temperatura camerei de fluor, de acid fluorhidric şi de unele fluoruri ale nemetalelor. La temperaturi înalte este redus, de cărbune şi unele metale (K, Mg, Al, Fe), la siliciu elementar:

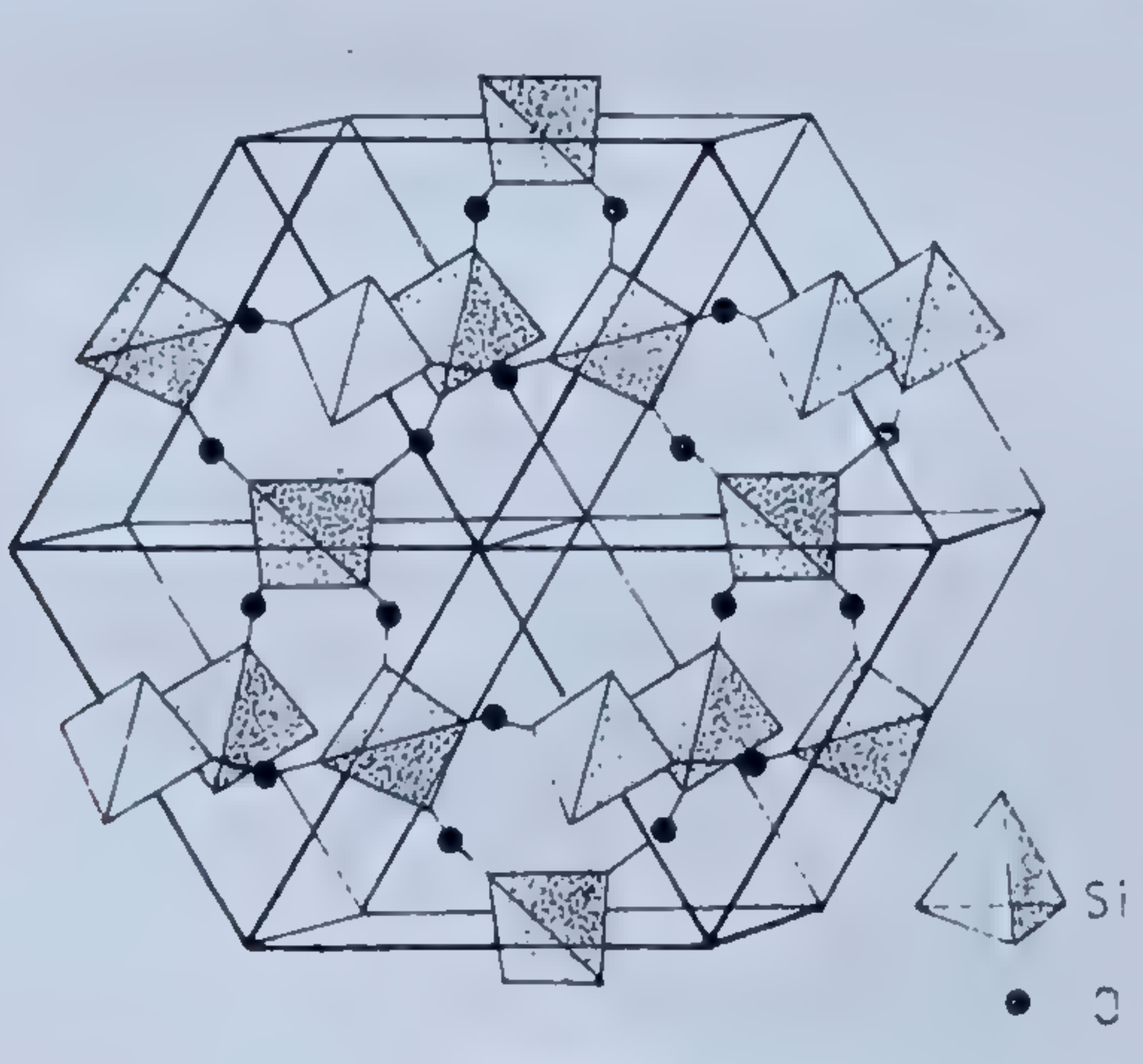
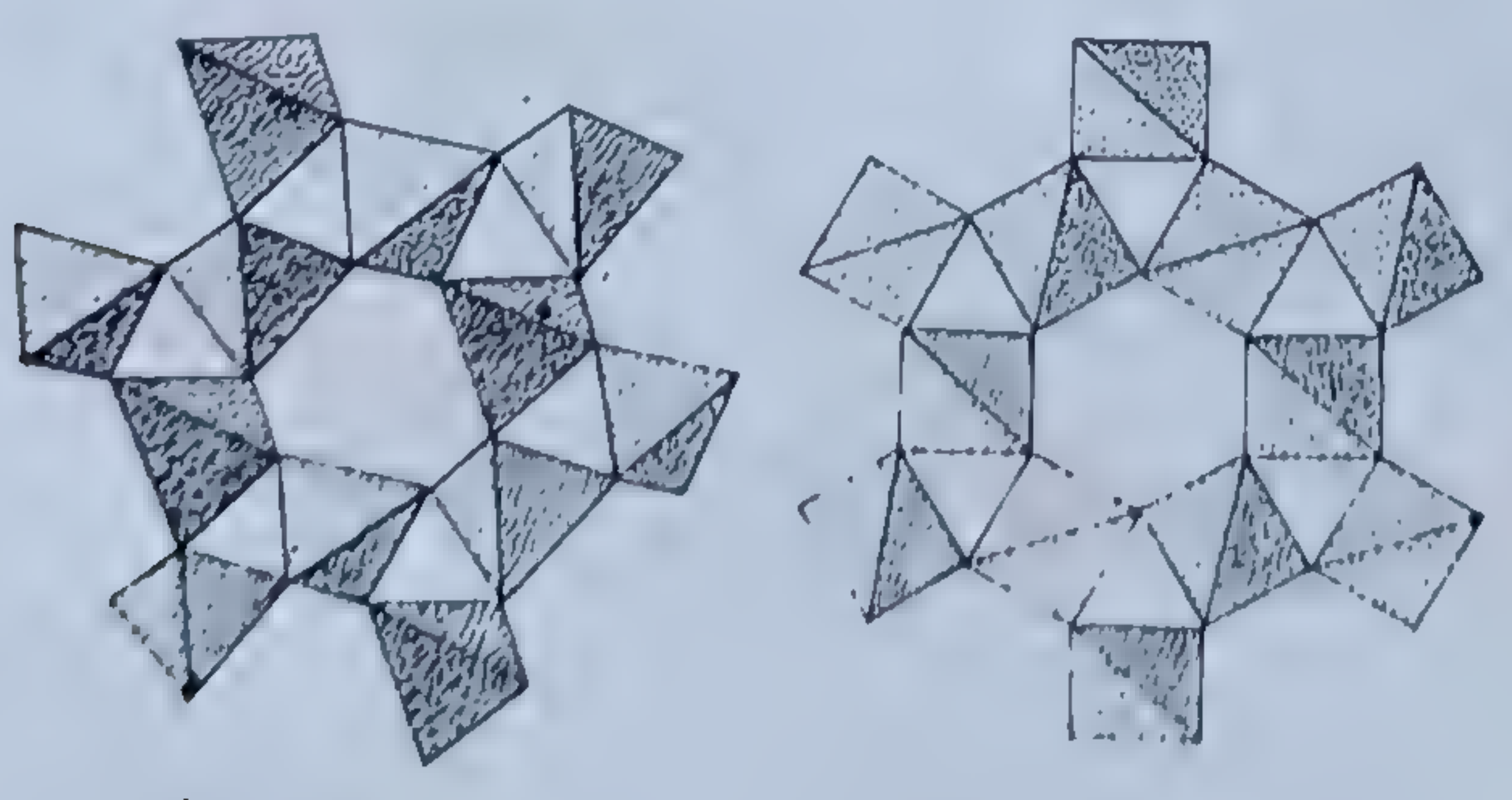


Fig. 2.



α-Cuarţ β-Cuarţ

Fig. 3.

$$SiO_2 + 2\,C = Si + 2\,CO\,;\ \Delta H = 753{,}61\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Reacţionează cu carbonaţii şi hidroxizii alcalini, comportîndu-se ca anhidrida acidului silicic:

$$SiO_2 + 4\,NaOH \xrightarrow{700°C} Na_4SiO_4 + 2\,H_2O$$

$$SiO_2 + K_2CO_3 \xrightarrow{\text{topit}} K_2SiO_3 + CO_2$$

Reacţionează cu oxizii bazici, cu $KNO_3$ şi $K_2SO_4$. C. are varietăţi criptocristaline, uneori cu structură fibroasă, care se deosebesc prin proprietăţi optice. Printre acestea se numără: *cremenea*, *calcedonia* (v.), *agatul*, *onixul* şi *jaspul*. Se cunosc şi numeroase varietăţi amorfe, cum sînt: *opalul* (v.), *hialitul*, *geyseritul*, *tripoli*, *kiesselgur*, *diatomit* etc. Fiind foarte răspîndit în natură, c. alcătuieşte 16% din scoarţa terestră, intră în constituţia celor mai variate roci şi zăcăminte de minereuri. Component principal al multor roci eruptive (granit, gnais, porfir, roci cuarţifere etc.), c. apare în pegmatite, zăcăminte hidrotermale prin deshidratarea şi recristalizarea gelurilor de silice, în procese exogene în roci sedimentare, şi în procesele metamorfice prin deshidratarea rocilor sedimentare. Rocile metamorfice alcătuite mai ales din cuarţ, căruia i se asociază uneori mică, magnetit etc. se numesc *cuarţite*. Ele sînt foarte dure şi iau naştere prin transformarea rocilor cuarţifere (gresii, nisipuri etc.), fiind foarte răspîndite în şisturile cristaline. Uneori se găsesc împreună cu minereuri de mangan, alteori cu minereuri de fier. Printre rocile sedimentare, un loc important îl ocupă *nisipurile cuarţoase* (v. *Nisip*), care s-au format prin eroziunea rocilor bogate în cuarţ, şi *cremenea*, de origine acvatică, legată de cele mai multe ori de depunerile de cretă (se întîlneşte şi în apropierea unor izvoare minerale, sub formă de straturi în rocile sedimentare, în crăpăturile rocilor sub formă de depuneri, crustă etc.). De culoare albă-cenuşie pînă la cenuşiu, brună sau negricioasă, cremenea se utilizează în ceramica fină (în masa produsului), în compoziţia smalţurilor şi emailurilor, ca adaos în compoziţia cărămizilor silice, la confecţionarea bilelor pentru mori cu bile, ca material de căptuşire (silex). Zăcăminte de c. se găsesc în Alpii Elveţieni, Brazilia, Madagascar, U.R.S.S., Uruguay etc. În ţara noastră nisipurile cuarţoase şi gresiile sînt foarte răspîndite la Vălenii de Munte, Cristian, Miorcani, Mera—Cluj, Pătîrlagele—Buzău, Braşov, Tăuţi—Arad etc., cristalul de stîncă în filoanele metalifere din Maramureş, ametistul în filoanele din Valea-Roşie — Baia Mare, iar cuarţitele în şisturile cristaline din Carpaţii Orientali şi în Munţii Poiana Ruscă. Întrebuinţările c. sînt foarte variate şi multiple: la fabricarea sticlei obişnuite, optice, cristal, de cuarţ (vase de laborator), lămpi de cuarţ cu mercur, în ceramică, la fabricarea carburii de siliciu. Varietăţile transparente şi frumos colorate se folosesc ca pietre semipreţioase, iar cristalul de stîncă la confecţionarea lentilelor pentru aparate optice, plăcuţe piezoelectrice (în telecomunicaţii, instalaţii electronice, oscilatoare cu cuarţ, filtre, microfoane, difuzoare, doze de redare, generatoare de ultrasunete); agatul se foloseşte în mecanica de precizie (lagăre, prisme de sprijin, pietre de ceasornic etc.); gresiile se utilizează ca materiale de construcție, materiale refractare etc.; cuarțitele în construcții, ind. metalurgică, ceramică și ind. materialelor refractare (silica).

*Tridimitul*, forma β, are structură hexagonală, de tipul würtzitei, *d* 2, 3, iar forma α este ortorombică, stabil la temperaturi joase, posedînd canale largi prin care migrează ioni de Al, Na, K, Cr, Ti, alcătuind, în realitate, cu $SiO_2$ soluții solide care-i conferă proprietăți valoroase, apreciate în ceramică. Are culoare albă, albă-cenușie, uneori incolor, luciu sticlos, duritate 6—7, clivaj imperfect, *d* 2,30. Se întîlnește în agregate solzoase în formă de rozete.

*Cristobalitul*, forma metastabilă este alb-lăptos, *d* 2,27, duritate 7, dimorf; varietatea α-tetragonală, varietatea β cu structură de tip blendă. Mineralul natural se caracterizează printr-un deficit de atomi de siliciu în rețea, compensați cu aluminiu sau cu alți atomi. Se întîlnește în rocile efuzive și se obține la fabricarea sticlei de c.

*Bibl.:* Marcu, Gh., Brezeanu, Maria ș.a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1981.

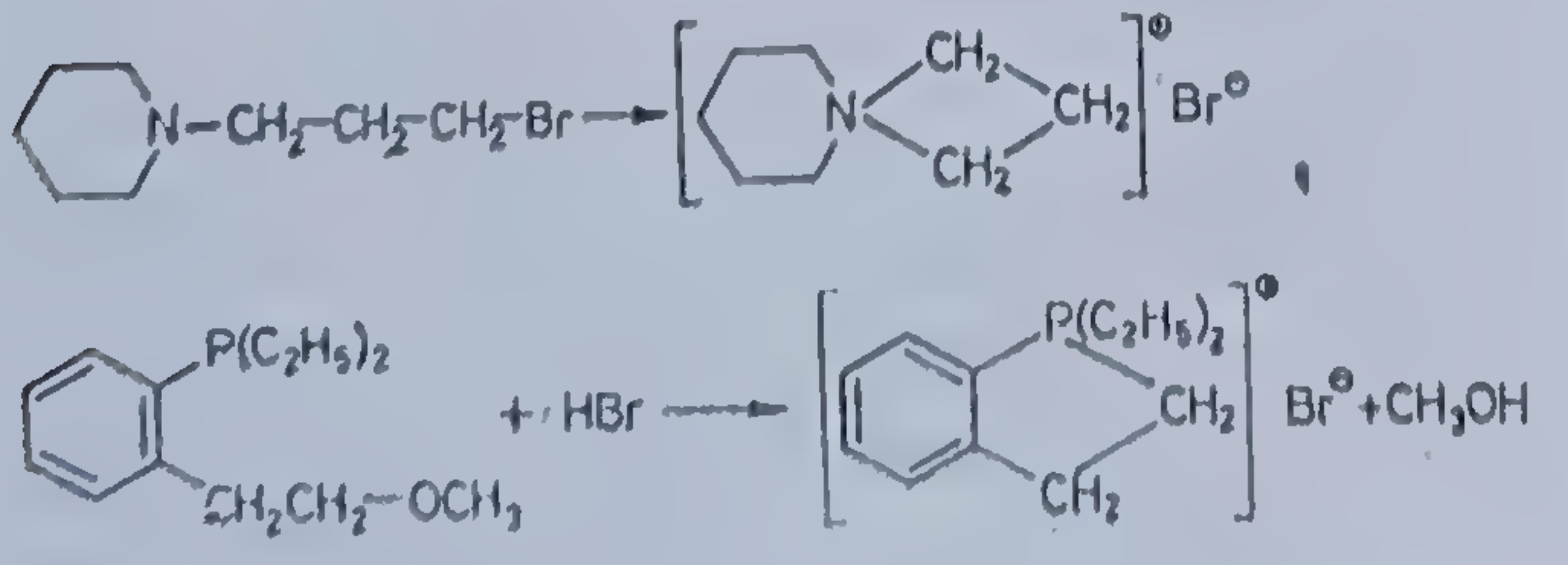
**CUATERNIZARE**, reacție chimică prin care atomii de N, P, As, Sb sau Bi dintr-o combinație organică sînt trecuți în starea tetracovalentă, cu formarea sărurilor sau bazelor cuaternare corespunzătoare (amoniu, fosfoniu, arsoniu, stiboniu, respectiv bismutoniu). Substratul obișnuit al c. îl formează aminele, fosfinele, arsinele, stibinele sau bismutinele terțiare. Ușurința cu care are loc c. depinde de atomul din grupa a V-a prezent în moleculă și de natura radicalilor pe care acesta îi leagă. Astfel în seria fenildietilderivaților reactivitatea scade în ordinea: $C_6H_5P(C_2H_5)_2 > C_6H_5As(C_2H_5)_2 > C_6H_5N(C_2H_5)_2$. Substituenții care măresc bazicitatea, prin efecte $+I$ sau $+E$, avantajează reacția. Din aceste motive, trietilamina se cuaternizează mai ușor decît *N*-dietilanilina, sau, în seria arilfosfinelor luate ca exemplu, reactivitatea crește după cum urmează: $(p\text{-}NO_2-C_6H_4)P(C_2H_5)_2 < C_6H_5P(C_2H_5)_2 < (p-CH_3O-C_6H_4)P(C_2H_5)_2$. Bismutinele terțiare sînt cele mai puțin reactive. Pentru introducerea unui rest alchilic se utilizează o gamă largă de agenți, în primul rînd alchilanții obișnuiți: derivați halogenați, esteri ai acidului sulfuric, fosforic, ai acizilor sulfonici, alcooli în prezența acizilor tari, săruri de trialchil oxoniu etc.:

$$R_3Sb + ICH_3 \longrightarrow [R_3'SbCH_3]^{\oplus} I^{\ominus}$$

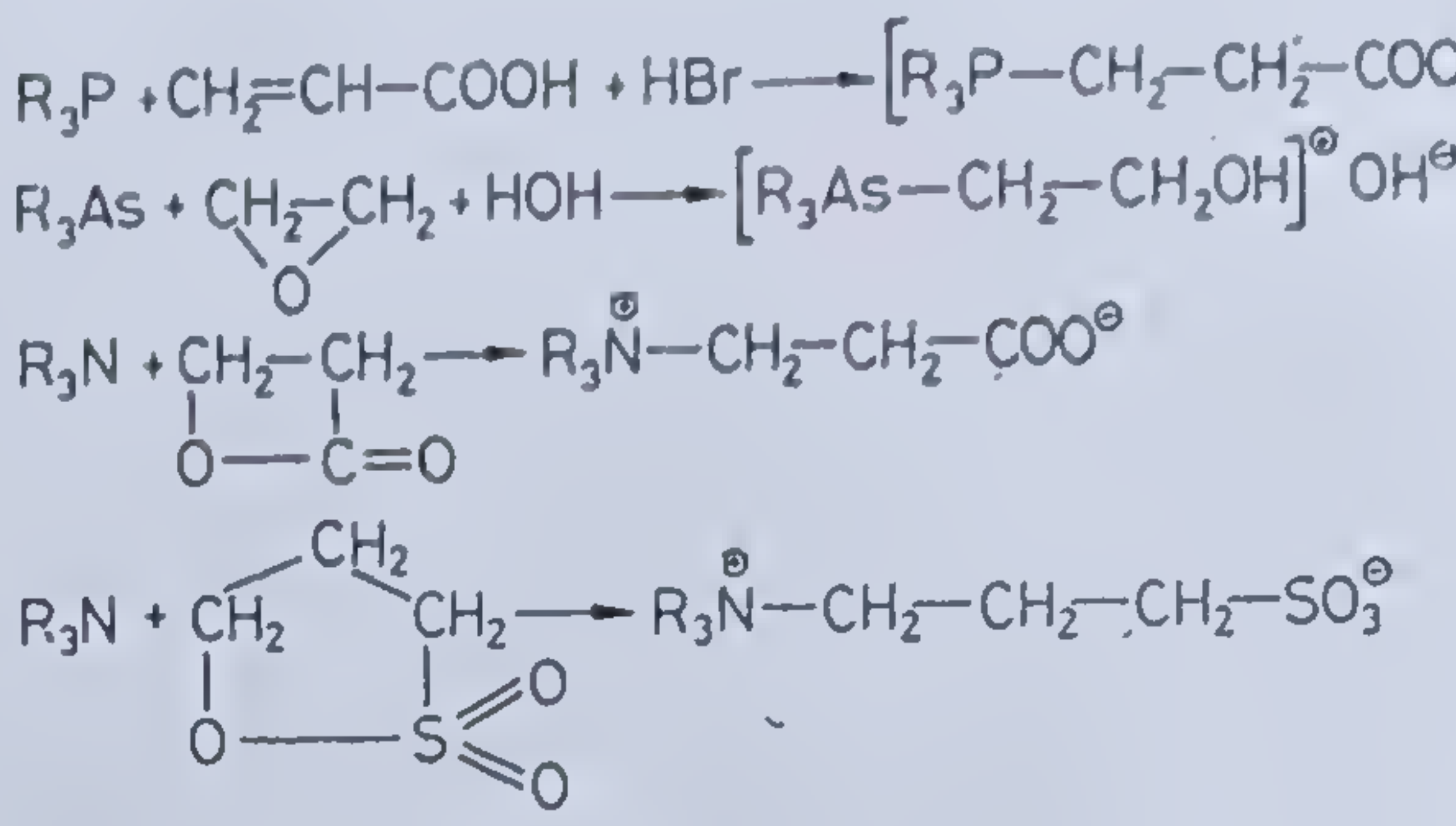
$$R_3P + HOC_2H_5 + HCl \longrightarrow [R_3PC_2H_5]^{\oplus} Cl^{\ominus} + H_2O$$

$$Alc_3N + [(CH_3)_3O]^{\oplus} BF_4^{\ominus} \longrightarrow [Alc_3NCH_3]^{\oplus} BF_4^{\ominus} + (CH_3)_2O$$

Unele dintre c. de acest fel sînt reacții intramoleculare:



Sînt folosiți apoi agenți a căror interacțiune cu substratul implică adiții: compuși cu legătura dublă activată, epoxizi, lactone, sulfone. În aceste condiții se formează săruri, respectiv baze cuaternare cu ligand substituit sau betaine:


R3P + CH2=CH—COOH + HBr → [R3P—CH2—CH2—COOH]⊕ Br⊖
R3As + CH2—CH2 + HOH → [R3As—CH2—CH2OH]⊕ OH⊖
O
R3N + CH2—CH2 → R3N⊕—CH2—CH2—COO⊖
O—C=O
CH2
R3N + CH2 CH2 → R3N⊕—CH2—CH2—CH2—SO3⊖
O—S
O
O

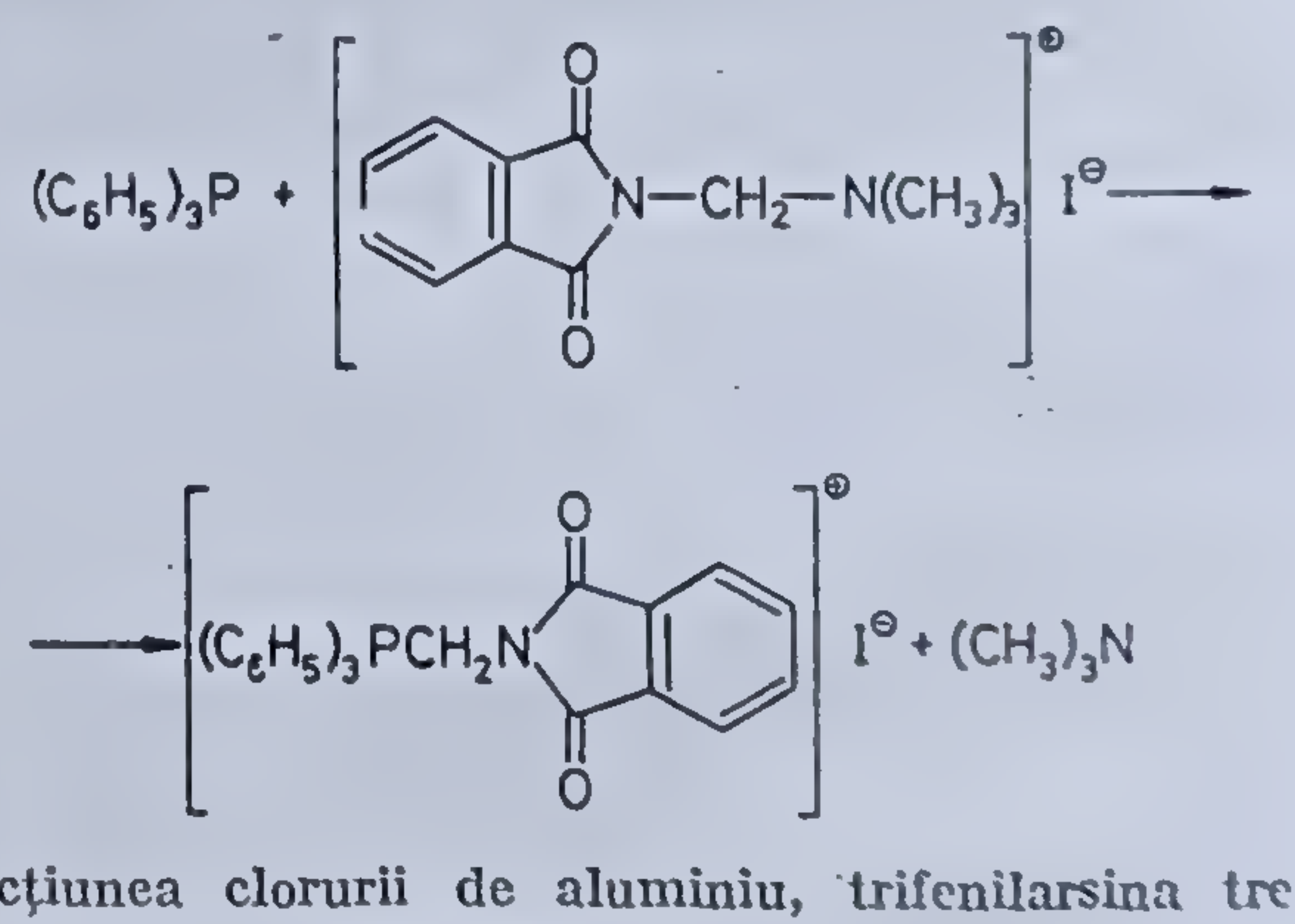
C. prin arilare se realizează mai greu decît prin alchilare și necesită aportul catalizatorilor sau utilizarea unor agenți mai deosebiți: derivați halogenați în prezență de $AlCl_3$, săruri de diazoniu, săruri de iodoniu etc.:

$$R_3P + BrC_6H_5 \xrightarrow{AlCl_3} [R_3PC_6H_5]^{\oplus} Br^{\ominus}$$

$$R_3P + [C_6H_5-N{\equiv}N]^{\oplus} CH_3COO^{\ominus} \longrightarrow [R_3PC_6H_5]^{\oplus} CH_3COO^{\ominus} + N_2$$

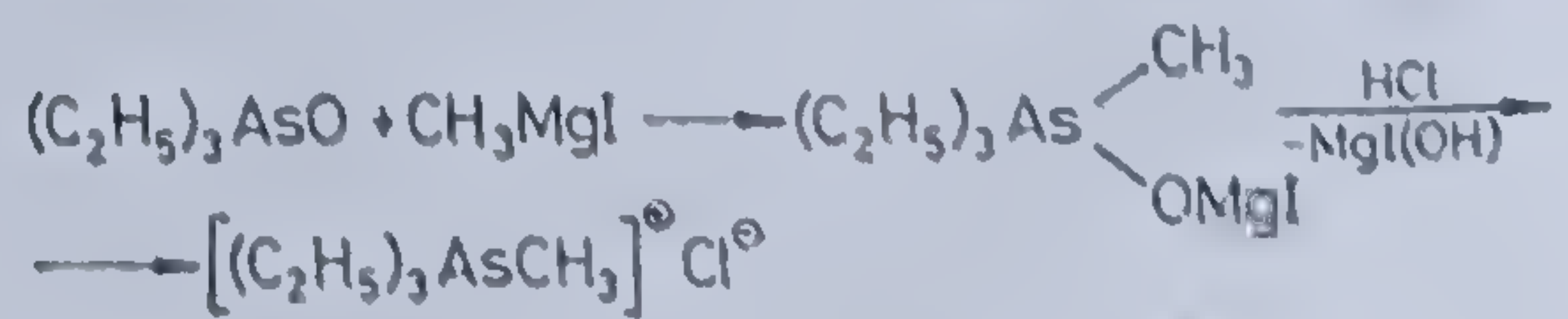
$$Alc_3N + [(C_6H_5)_2I]^{\oplus} BF_4^{\ominus} \longrightarrow [Alc_3NC_6H_5]^{\oplus} BF_4^{\ominus} + C_6H_5I$$

Diferența de stabilitate dintre sărurile cuaternare ale elementelor din grupa a V-a face posibilă transcuaternizarea ilustrată prin exemplul:



Sub acțiunea clorurii de aluminiu, trifenilarsina trece în clorura de tetrafenilarsoniu, oferind un exemplu de c. prin disproporționare. C. poate avea ca substrat și amine, fosfine, arsine, stibine sau bismutine primare sau secundare care, prin alchilare sau arilare totală, sînt trecute în sărurile cuaternare corespunzătoare. Dacă se au în vedere diferitele căi prin care se ajunge la săruri cuaternare, în categoria c. se înscriu și o serie de alte reacții. Unele dintre acestea au ca substrat combinații organice în care P, As, Sb sau Bi au covalența mai mare decît trei, cum sînt compușii de tipul trifenil-dicloro-fosfinei, trietilarsinoxidului, trimetil-metilenarsinei sau pentafenil-bismutului:

$$(C_6H_5)_3PCl_2 + CH_3MgI \longrightarrow [(C_6H_5)_3PCH_3]^{\oplus} I^{\ominus} + MgCl_2$$

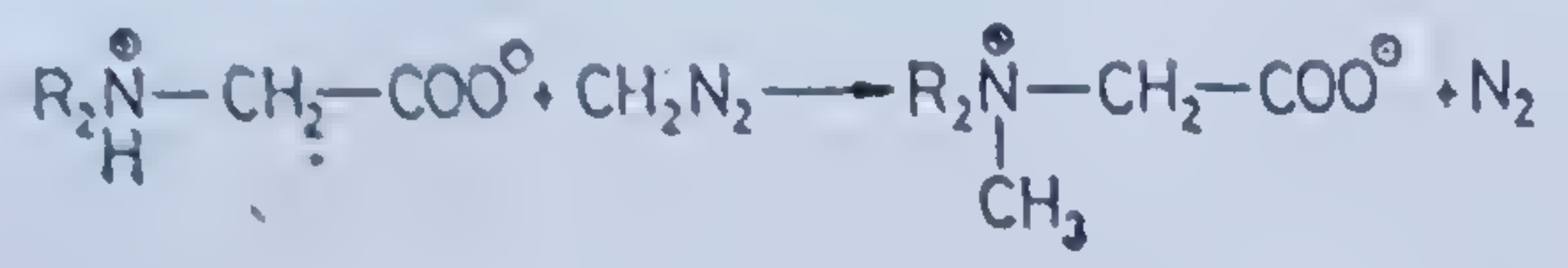


$$(C_2H_5)_3AsO + CH_3MgI \longrightarrow (C_2H_5)_3As\begin{matrix} CH_3 \\ OMgI \end{matrix} \xrightarrow[-MgI(OH)]{HCl} [(C_2H_5)_3AsCH_3]^{\oplus} Cl^{\ominus}$$

$$(CH_3)_3P{=}CH_2 + CH_3I \longrightarrow [(CH_3)_3PC_2H_5]^{\oplus} I^{\ominus}$$

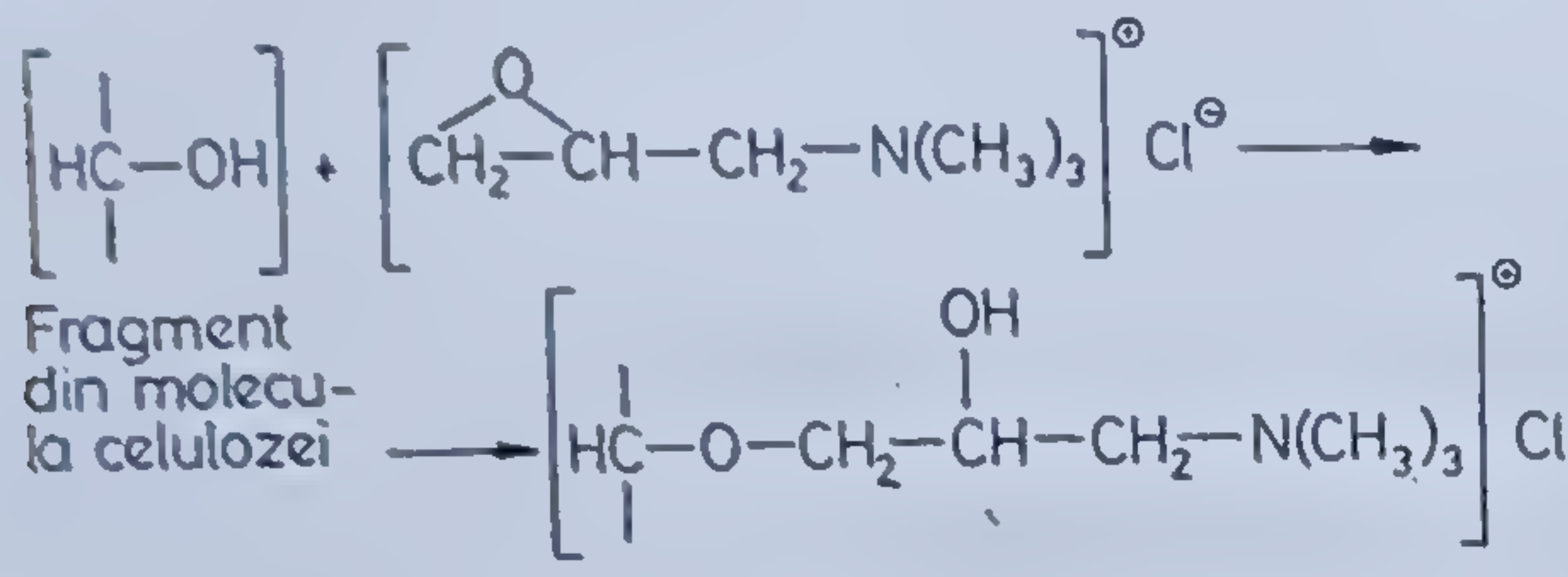
$$(C_6H_5)_5Bi + (C_6H_5)_3B \longrightarrow [(C_6H_5)_4Bi]^{\oplus} B(C_6H_5)_4^{\ominus}$$

Alte c. implică trecerea de la o sare evasicuaternară (în care nu toți cei patru liganzi ai elementelor din grupa a V-a sînt legați prin intermediul atomului de carbon) la o sare cuaternară propriu-zisă :

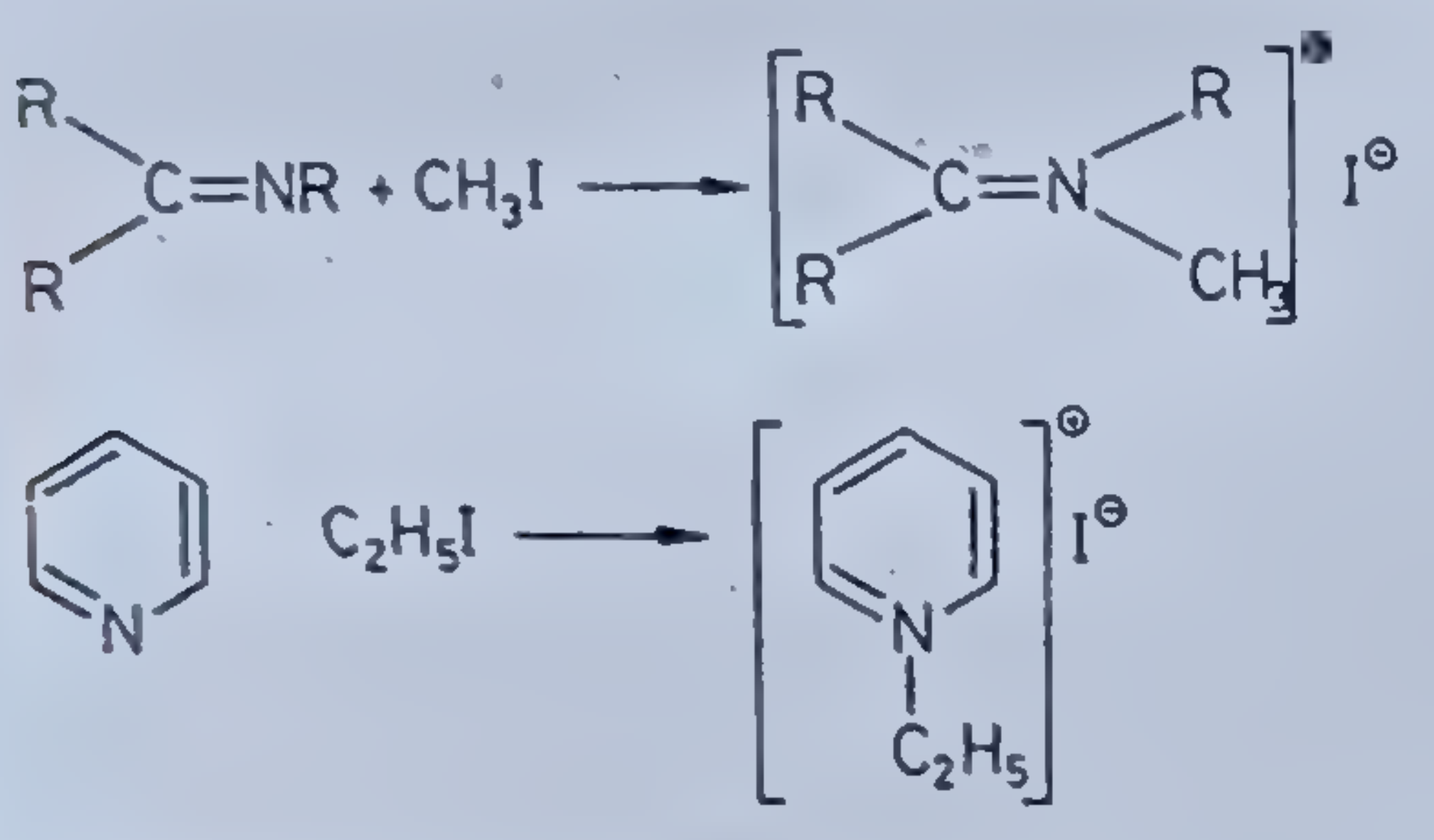


$$R_2\overset{\oplus}{N}H-CH_2-COO^{\ominus}+CH_2N_2 \longrightarrow R_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)-CH_2-COO^{\ominus}+N_2$$

Într-un context mai larg, se pot considera cuaternare reacțiile prin care într-o moleculă oarecare se introduce un rest de sare cuaternară. Un exemplu îl oferă c. celulozei cu clorura de 2,3-epoxipropiltrimetil amoniu :



Dacă se admite opinia unor autori—justificată doar formal—care înscriu în categoria compușilor cuaternari de amoniu și sărurile adecvat substituite de imoniu ca și cele de nitriliu, atunci reacțiile prin care de la imine (aciclice sau ciclice), respectiv nitrili, se obțin asemenea săruri pot fi considerate c. :

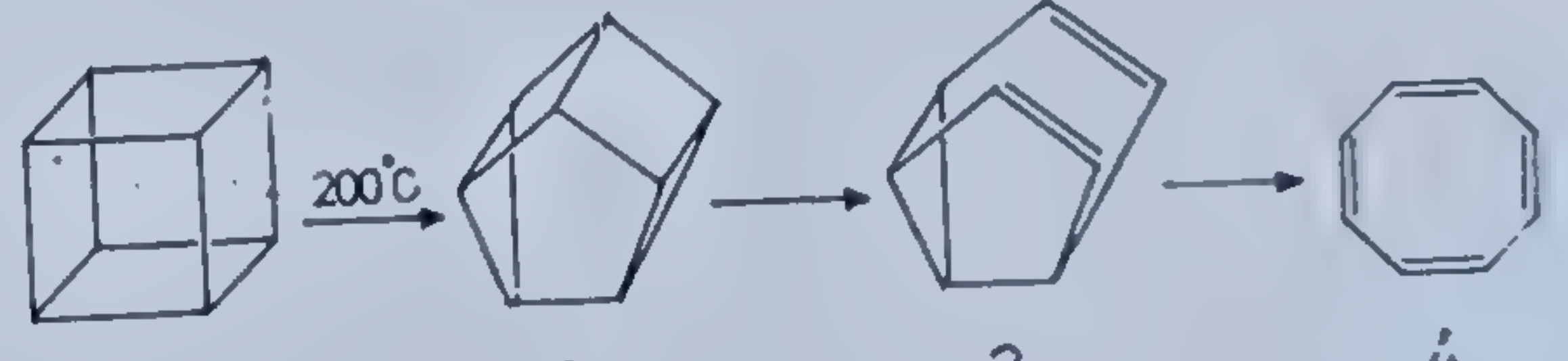


$$R-C\equiv N+\left[(C_2H_5)_3O\right]^{\oplus}BF_4^{\ominus} \longrightarrow \left[R-C\equiv N-C_2H_5\right]^{\oplus}BF_4^{\ominus}+(C_2H_5)_2O$$

În practică au importanță mai ales reacțiile de c. ale aminelor și fosfinelor, care sînt folosite la obținerea agenților cationici, a unor medicamente (ex. curarizante) etc.
V. și *Alchilare*, *Arsen*, *Baze cuaternare*, *Imine*, *Nitrili*, *Săruri cuaternare*, *Stibiu.*

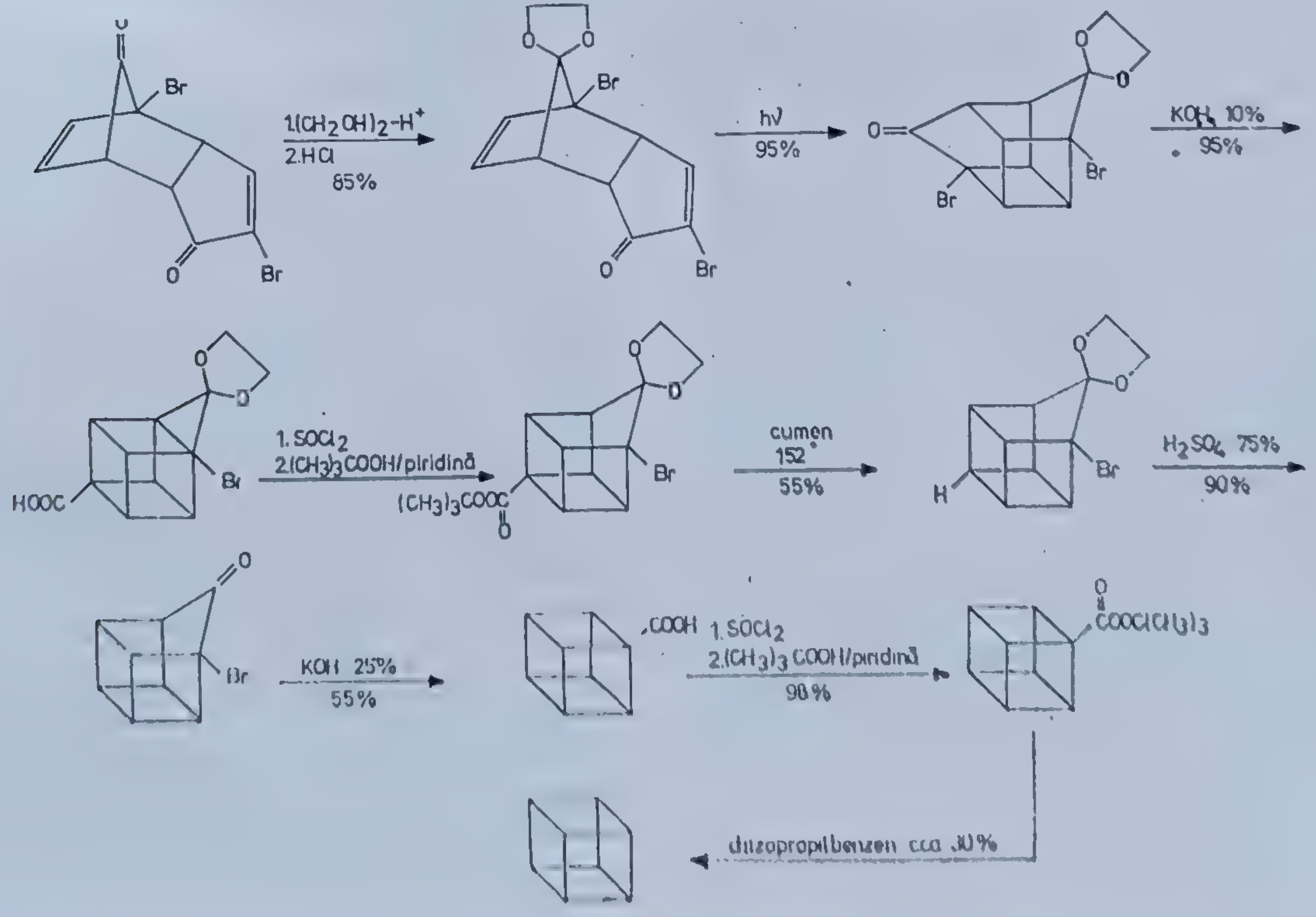
*Bibl.:* *Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band XII/1. Organische Phosphorverbindungen*, Thieme G., Stuttgart, 1963; Kosolapoff, G. M., Maier, L., *Organic Phosphorous Compounds*, vol. 2, J. Wiley, New York, 1972; Haiduc, I., *Chimia compușilor metalorganici*, Ed. Științifică, București, 1974; *Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band XIII/8. Organo-Arsen-Antimon-, Wismuth-Verbindungen*, Thieme G., Stuttgart, 1978.

**CUBAN** (pentaciclo $[4.2.0.0.^{2,5}0^{3,8}0^{4,7}]$ octan), $C_8H_8$, cristale rombice strălucitoare cu p.t. 130...131°C (în tub închis). În spectrul IR prezintă trei maxime de absorbție la 3 000, 1 231 și 851 $cm^{-1}$. În spectrul $^1H$ RMN apare un singur semnal la $\delta = 4$ ppm. **C.** este o hidrocarbură saturată din categoria izomerilor de valență ai anulenelor $(CH)_n$, puternic tensionată (14 kcal/mol per legătură carbon-carbon), cu distanța C—C de 1,549 Å. În soluție, peste 200°C, c. (**1**) se izomerizează lent la cunean (**2**), semibulvalenă (**3**) și în final ciclooctatetraenă (**4**):

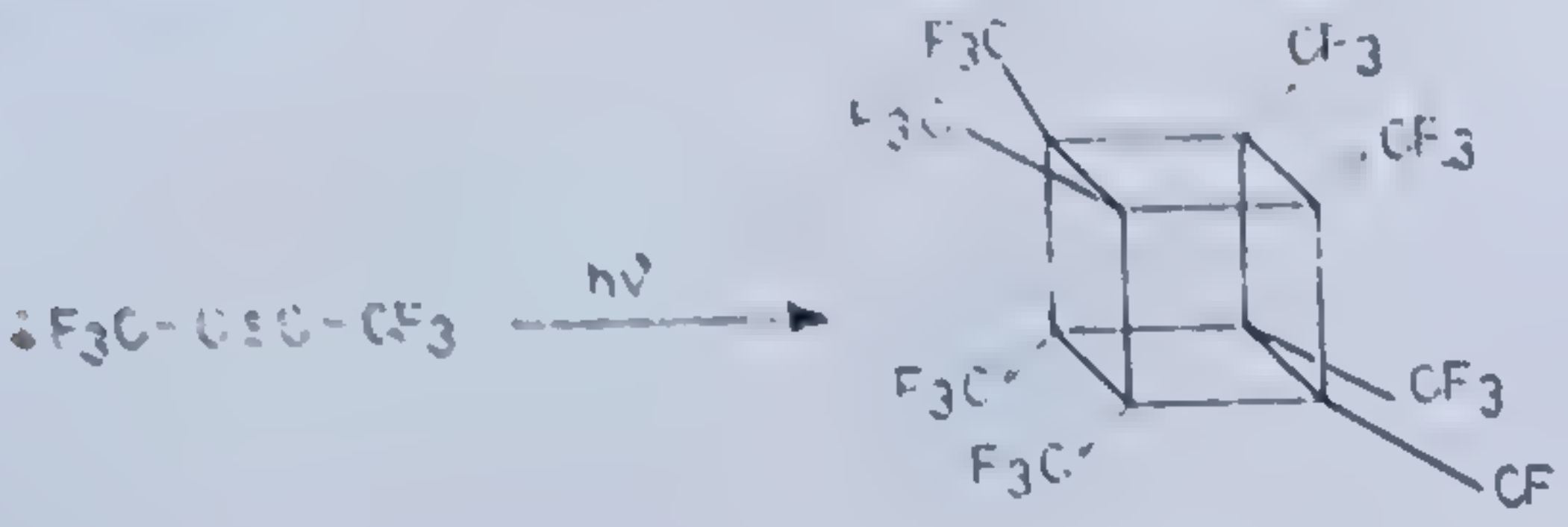


1 2 3 4

Izomerizarea la ciclooctatetraenă este accelerată de prezența ionilor de ruteniu; în prezența ionilor de argint c. se izomerizează la cunean. Compusul a fost preparat prima dată de Eaton și Cole (1964), plecînd de la dimerul bromociclopentadienonei după următoarea secvență :



Au fost sintetizați puțini derivați de c. Octakis (trifluorometil)cubanul a fost preparat prin iradierea *bis*(trifluorometil)acetilenei:



**CULOARE,** scara (aproximativă) de temperatură a c. bazată pe legea de distribuție a energiei în spectrul corpului negru care permite stabilirea temperaturii unui obiect încălzit prin observarea c. radiației emise. Tabelul 1 conține corespondența între temperatura obiectului încălzit și c. radiației emise.

*Tabelul 1*

| Temperatura, °C | Culoarea | Temperatura, °C | Culoarea |
|---|---|---|---|
| 532 | roșu închis | 899 | portocaliu |
| 566 | roșu sînge | 941 | portocaliu deschis |
| 635 | vișiniu închis | 996 | galben |
| 746 | vișiniu | 1079 | galben deschis |
| 835 | roșu deschis | 1205 | alb |

V. *Temperatură, Radiație termică*

**CULOAREA METALELOR,** proprietate fizică a elementelor cu caracter metalic. Cu excepția cuprului, aurului și cesiului, metalele au culoarea alb-cenușie. Culoarea caracteristică a majorității metalelor se explică prin faptul că ele reflectă total lumina, precum și majoritatea celorlalte radiații electromagnetice. Cuprul, aurul și cesiul (în tăietură proaspătă) absorb unele radiații cu lungimi de undă în domeniul albastru și verde, ceea ce determină culoarea lor roșcată (cupru) sau galbenă (aur, cesiu). Din același motiv, în foițe subțiri, în transparență, cuprul, de exemplu, apare colorat albastru-verzui. Prin distilarea aurului în vid înaintat, metalul care se depune prezintă, în reflexie, culori ce variază de la roz la roșu, violet, albastru la verde, pe măsură ce grosimea stratului depus crește. În stare gazoasă, vaporii metalelor alcaline sînt colorați, întrucît excitarea electronilor de valență este posibilă cu radiații din domeniul vizibil: vaporii sodiului au o culoare purpurie (asemănătoare cu a unei soluții diluate de permanganat de potasiu), vaporii potasiului au culoarea verde-albăstrui, cei ai rubidiului și ai cesiului sînt albastru-verzui. Aceleași culori le au și soluțiile lor coloidale, obținute prin pulverizarea electrică a metalelor în eter etilic. Și alte metale prezintă culori caracteristice în sisteme disperse: de exemplu, soluțiile coloidale de aur au culoare roșu-purpurie, albastru-violetă, brun-neagră, care depinde de dimensiunile particulelor; aurul coloidal se obține prin reducerea compușilor de aur de către o serie de compuși cu caracter reducător sau prin dispersie electrică. Așa-numita *purpură a lui Cassius* este un sol de aur, care se formează la reducerea unei soluții de acid cloroauric cu o soluție de $SnCl_2$:

$$2\,H[AuCl_4] + 3\,SnCl_2 \rightarrow 2\,Au + 3\,SnCl_4 + 2\,HCl$$

$$SnCl_4 + 6\,H_2O \rightarrow H_2[Sn(OH)_6] + 4\,HCl$$

Acidul stanic formează un coloid protector care împiedică flocularea aurului. Reacția servește în chimia analitică la identificarea aurului. Metalele alcaline formează în amoniac lichid soluții colorate albastru intens, indiferent de natura metalului. La creșterea concentrației în metal, soluțiile respective capătă o culoare arămie.

**CULORI CERAMICE,** compuși colorați, rezultați prin încălzirea la temperatură ridicată a unor metale și oxizii lor — silicați, aluminosilicați sau borați — depuși pe produse fabricate din argilă comună, gresie, faianță, porțelan etc. După modul de întrebuințare pot fi c.c. sub smalț și c.c. pe smalț. **C.c. sub smalț** se aplică pe obiectul ars nesmălțuit, după care se acoperă cu 20% smalț (glazură) și se calcinează la 900 . . . 400°C, împreună cu acesta.

C.c. protejate de smalț sînt frumoase și rezistente. Se utilizează oxizi metalici, amestecuri de oxizi sau compuși ai lor (spineli); oxidul de cobalt pentru nuanțele albastre, oxidul de nichel pentru cele brune, oxidul de cupru pentru cele albastre sau albastre-verzi, oxidul de mangan pentru cele brune și violete, oxidul de fier pentru cele galbene și roșii, oxidul de uraniu pentru cele galbene, oxidul de crom pentru cele roșii etc. Pe lîngă aceștia se mai folosesc și anumiți compuși incolori, care influențează nuanța culorii, cum sînt: oxidul de zinc, oxidul de staniu, acidul antimonic, creta etc.

**C.c. pe smalț (culori de mufă)** se aplică pe smalț cu ajutorul unor frite ușor fuzibile și se fixează printr-o nouă ardere în cuptoare speciale cu mufă la temperaturi mai joase decît punctul de topire a smalțului, în medie de 750...850°C. Au luciu mai slab, sînt oarecum proeminente și se șterg relativ ușor. Ele reprezintă sticle colorate în care oxizii colorați se găsesc mai mult în stare de suspensie decît în stare dizolvată. Substanțele colorate se amestecă bine cu un fondant, care servește pentru fixarea pe smalț și pentru a-i da luciul necesar, apoi se încălzesc pînă la o temperatură la care numai fondantul se topește, culoarea rămînînd în stare de suspensie. Operația se execută în cuptoare cu creuzet încălzite cu gaz. Culorile albe se obțin prin vitrifierea silicaților de bor și de plumb cu oxizi de staniu, zirconiu, arsen sau cu fosfat de calciu; culorile negre se prepară din amestecurile oxizilor de fier și cobalt; cobalt, fier, mangan; cobalt, fier, cupru sau fier și cupru; culorile albastre se obțin cu spineli de cobalt; culorile verzi rezultă, aproape exclusiv, din oxidul de crom; culorile roșii conțin $Fe_2O_3$ sau aur, iar cele galbene sînt pe bază de antimoniat de plumb. C.c. pe smalț se aplică după ce în prealabil au fost amestecate cu ulei de terebentină, iar uneori cu ulei de lavandă etc., după care fixarea culorii se face prin ardere în medie între 750...850°C în cuptoare cu mufă, spre a fi ferite de acțiunea reducătoare a flăcării. Principalii fondanți se încadrează în următoarele domenii de concentrații, exprimate în moli:

— 0,13—0,87 $Na_2O$; 0,13—1,0 $PbO$; 0,15—1,75 $B_2O_3$;
0,60—2,88 $SiO_2$;
— 1,0 $PbO$; 0,25—2,37 $B_2O_3$; 0,28—1,26 $SiO_2$;
— 0,17—0,29 $Na_2O$; 0,05—0,16 $ZnO$; 0,03 $K_2O$;
0,52—0,76 $PbO$; 0,34—0,64 $B_2O_3$; 0,86—0,98 $SiO_2$

Deosebit de apreciate sînt *lustrele* constituite din pelicule foarte subțiri. Ele pot fi incolore (de bismut, aluminiu, plumb, zinc) sau colorate (de fier, uraniu, nichel, cobalt, crom). Se obțin din topirea azotaților metalelor grele cu colofoniu după care se dizolvă în terebentină, și cărora li se adaugă soluții de rășini metalice. Se aplică pe suprafața glazurată arsă cu ajutorul unei pensule sau prin stropire, iar după uscare se ard în cuptoare cu mufă la temperaturi joase (600...750°C). **Aurul coloidal** este un preparat utilizat la decorarea unor produse ceramice (faianța, porțelanul). Este constituit din filme foarte subțiri de aur metalic, rezultat prin descompunerea unor compuși organoaurici formați din terpensulfură de aur, cu 24% Au și 2% Pd și Rh, în amestec cu fondanți și un rezinat metalic dizolvat în nitrobenzen și terebentină. Se depun cu o pensulă pe materialul ceramic, se usucă și se ard în atmosferă oxidantă (cuptor tunel), la 700...850°C, obținîndu-se în final o peliculă compactă, aderentă, galben-strălucitoare. La fel, se obțin și pelicule de platină, folosind un preparat analog celui de aur, dar care conține 2,5—4% Pt, 4—6% Au, 0,05—0,2% Rh; 0,12—0,20% $Bi_2O_3$ și 0,03—0,05% $Cr_2O_3$.

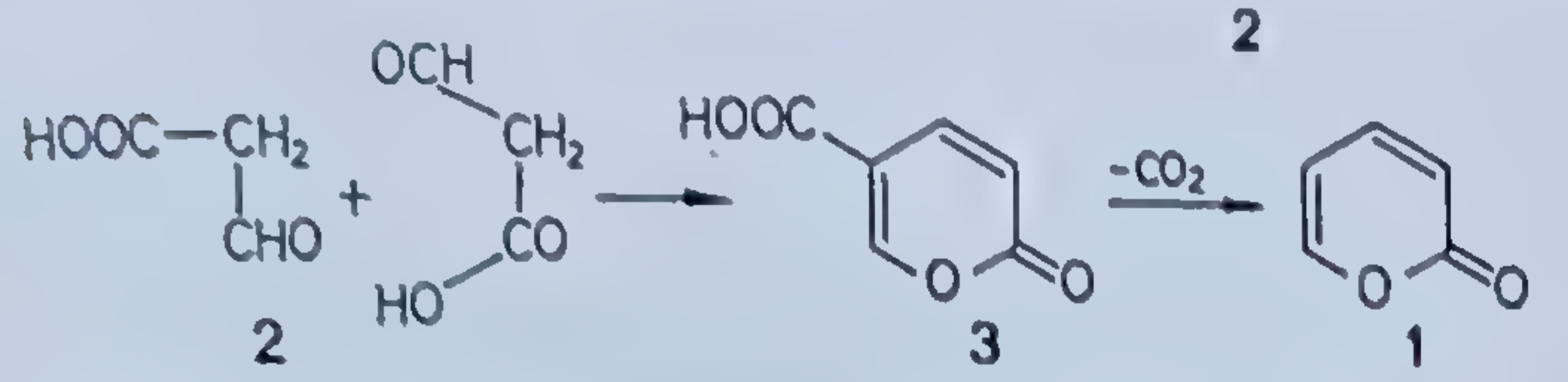
*Bibl.*: Marcu, Gh., Pop, Gh., Pop, I., *Brevet*, R. S. România nr. 59653 (1975); Marcu, Gh., Pop, Gh., Pop, I., Nașcu, Cr., *Brevet*, R. S. România, nr. 68822 (1978).

**CULORI MINERALE** v. **PIGMENȚI ANORGANICI**

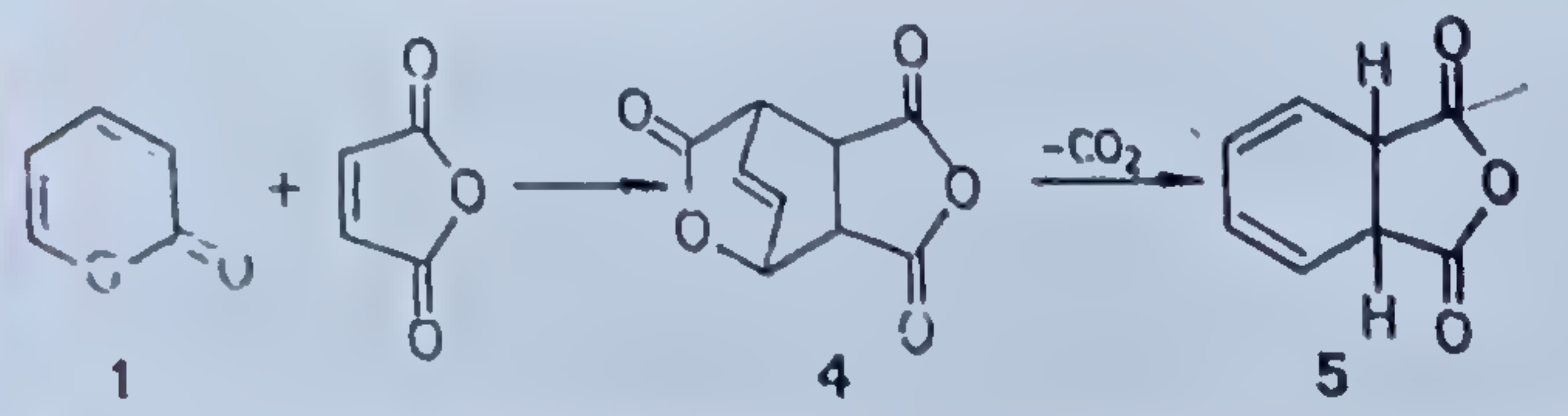
**CUMALINĂ**, heterociclu oxigenat **1** (α-pironă sau 2H-pironă), lichid incolor cu p.t. 5°C, p.f. 206°C, cu miros de fin. A fost sintetizată de von Pechmann în 1891. Se poate prepara din acid malic sub acțiunea acidului sulfuric (rezultă semialdehida acidului malonic sau acidul formilacetic, **2**, care dă o condensare intermoleculară), ducînd la acid cumalinic, **3**, ce se decarboxilează:

$$HOOC-CH_2-CHOH-COOH \xrightarrow[-H_2O]{-CO} HOOC-CH_2-CHO$$

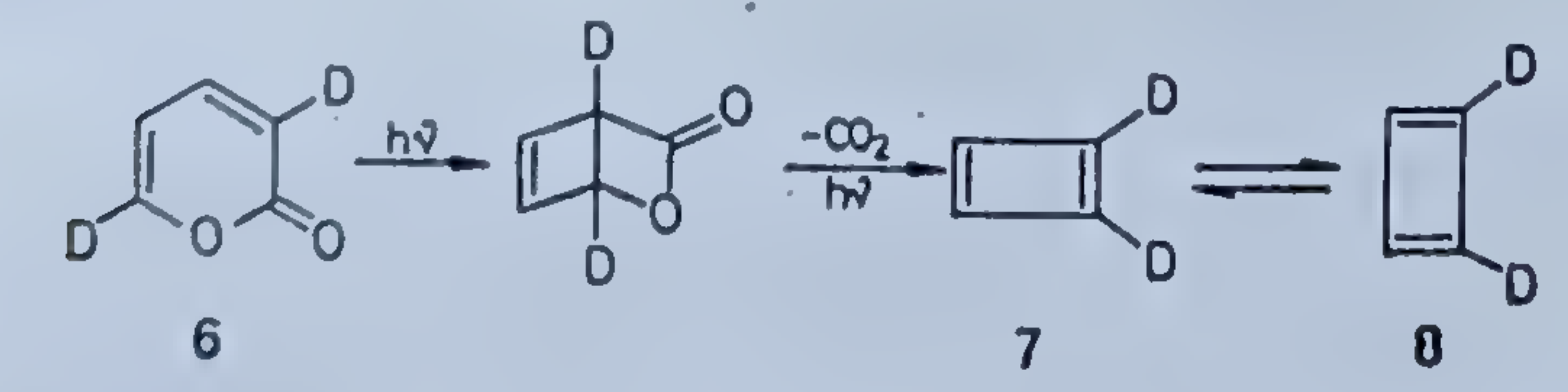
2



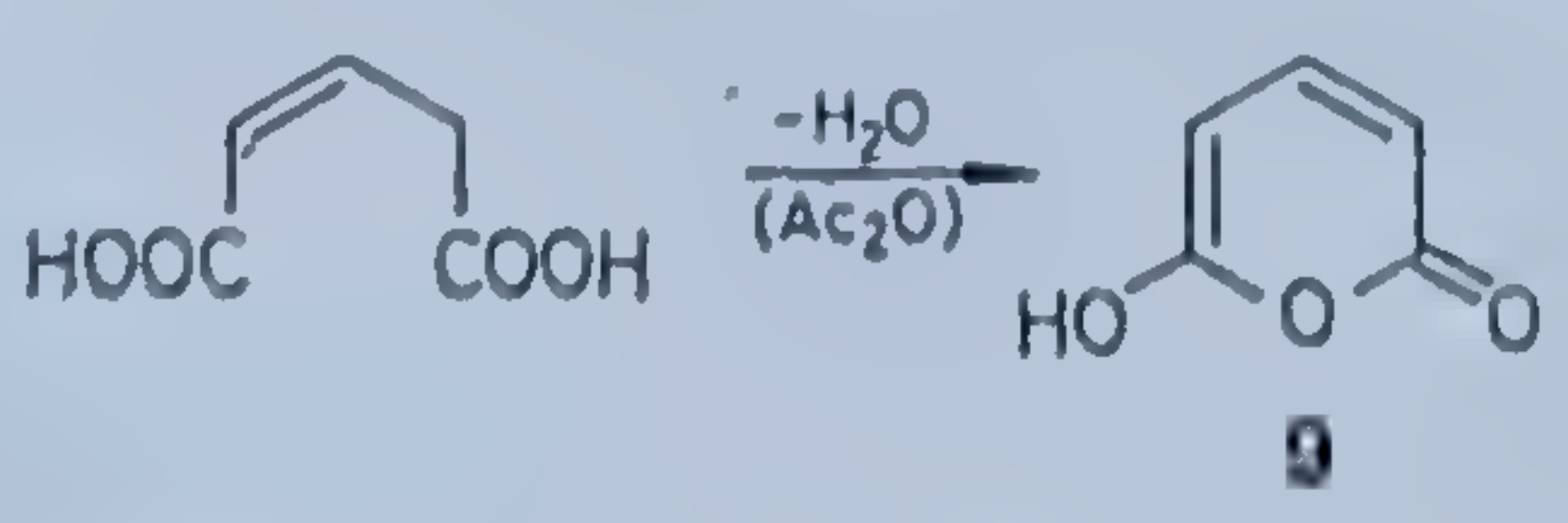
Inelul α-piranic poate fi considerat ca o lactonă a unui enol, de aceea ciclul se deschide ușor sub acțiunea alcaliilor (diferență față de γ-pironele izomere). Deși rezistent față de acizi, ciclul α-pironic nu are bazicitatea γ-pironelor, demonstrînd că rezonanța cu o structură de cation piriliu este mai redusă la α-pirone. În același sens pledează reactivitatea ca dienă în reacții de tip Diels-Alder. Astfel, cu anhidridă maleică se formează un aduct, **4**, care pierde la încălzire dioxid de carbon dînd anhidrida dihidroftalică, **5**:



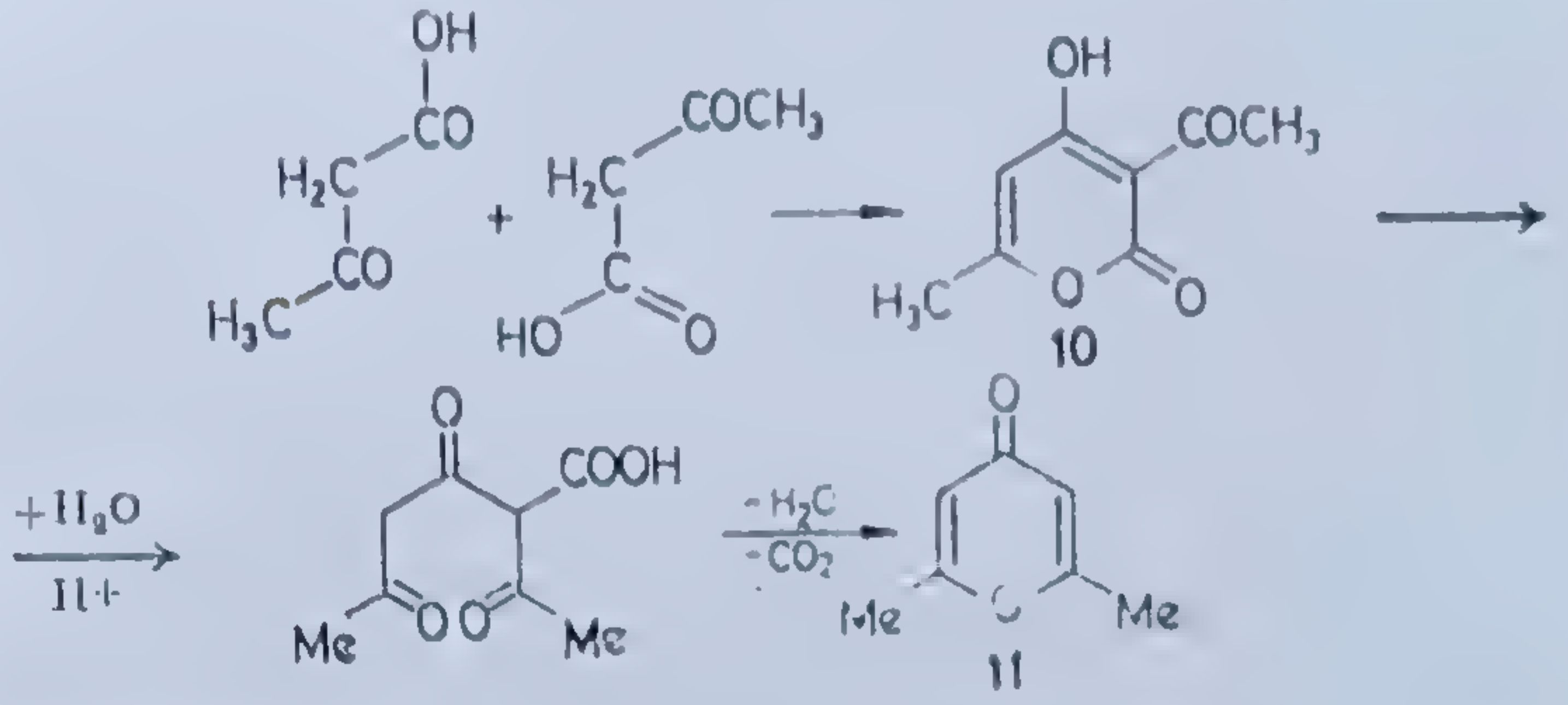
Hidrogenarea catalitică transformă c. într-un amestec de δ-valerolactonă și de acid valerianic. Izomerizarea de valență fotochimică duce la derivați cu schelet biciclo[2.2.0] hexanic care, prin pierderea fotochimică de dioxid de carbon, duce la ciclobutadienă, la temperaturi foarte scăzute. Plecînd de la α-pironă dideuterată, **6**, s-a arătat că are loc formarea de ciclobutadienă cu doi hidrogeni olefinici adiacenți, **7**, care la ușoara încălzire a matricii solide permit echilibrarea **7**⇌**8** (deplasarea dublelor legături în ciclobutadienă care nu are conjugare continuă antiaromatică, ci două duble legături, separate de legături simple):



Dintre 2H-pironele mai importante se menționează 6-hidroxi-2-pirona, **9**, obținută din acid glutaric și anhidridă acetică:

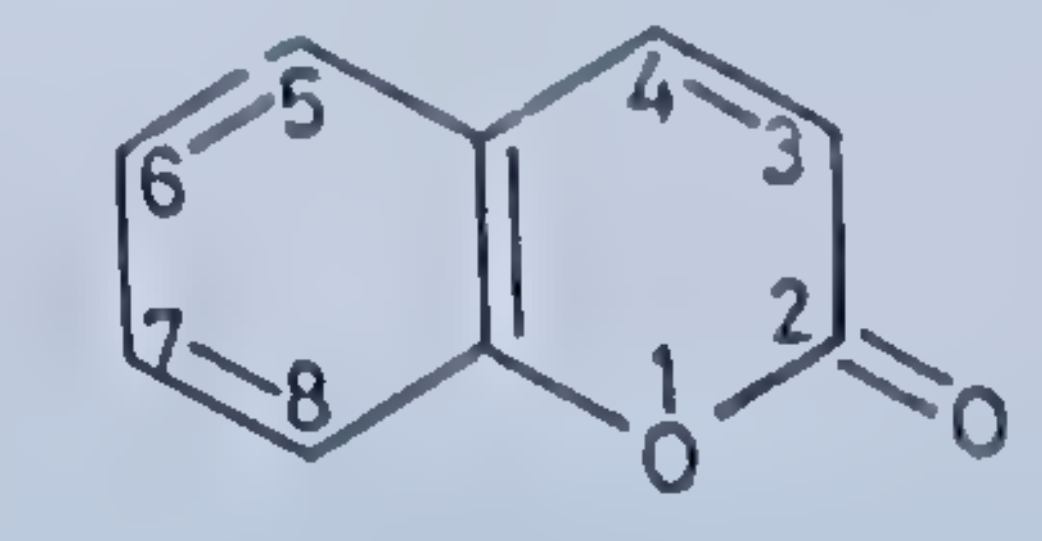


Esterul acetilacetic și alți esteri β-cetonici dau o condensare intermoleculară: la refluxare cu hidrogenocarbonat de sodiu duc la derivați 2-pironici; acidul dehidracetic, **10** (obținut în 1940 de F. Arndt) rezultă astfel din ester acetilacetic; pentru folosirea ca fungicid, metoda industrială de obținere este din autocondensarea a patru moli de cetenă. La încălzirea cu acid clorhidric concentrat, acidul dehidracetic își deschide ciclul și se reciclizează la 2,6-dimetil-4-pironă, **11**:

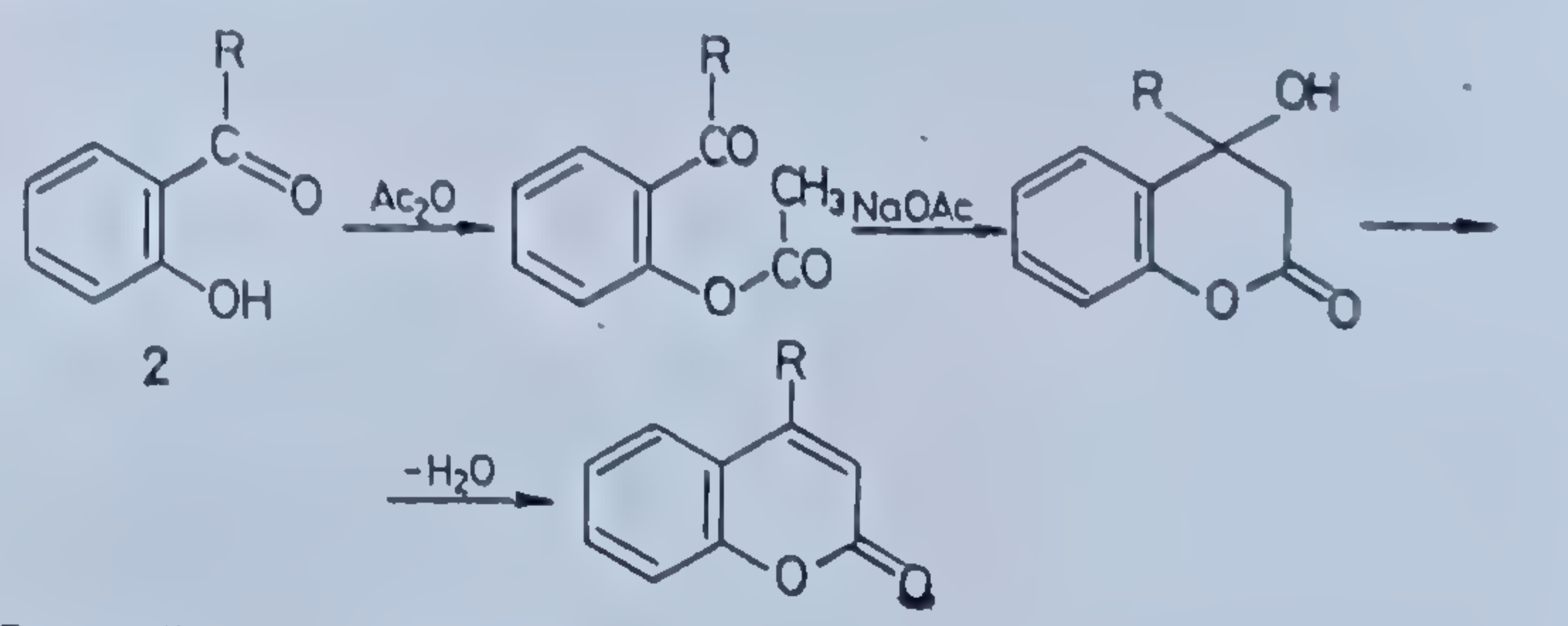


V. și *Cumarină*

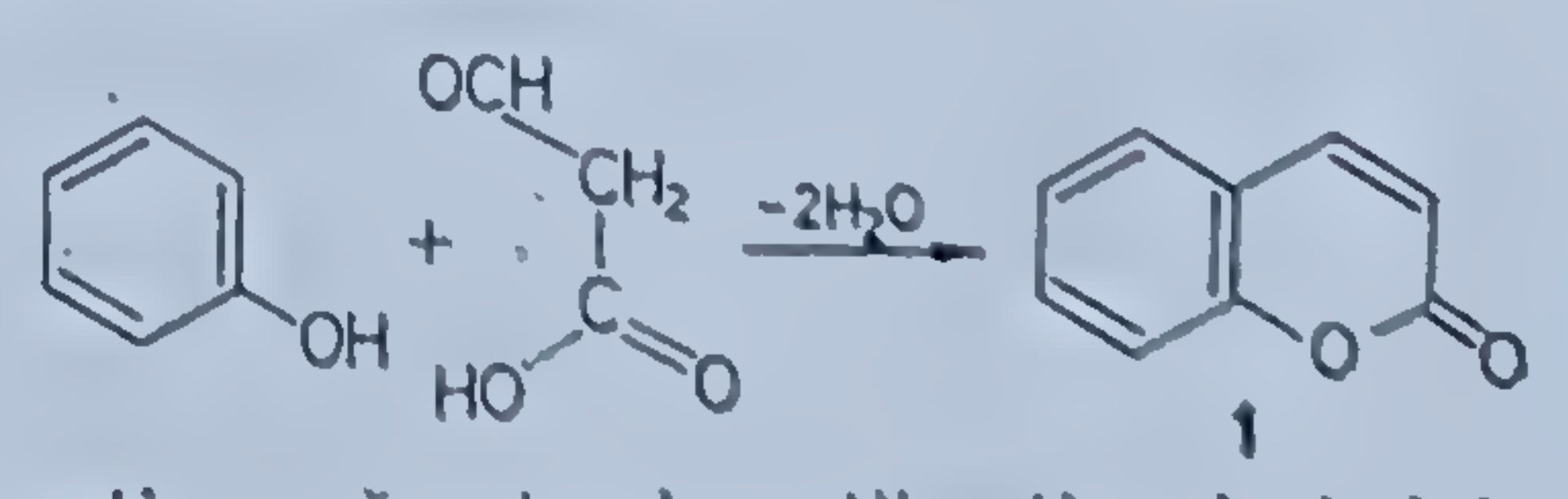
**CUMARINĂ**, compus heterociclic **1** (benzo-2H-pironă) care se găsește în numeroase plante pe care le parfumează



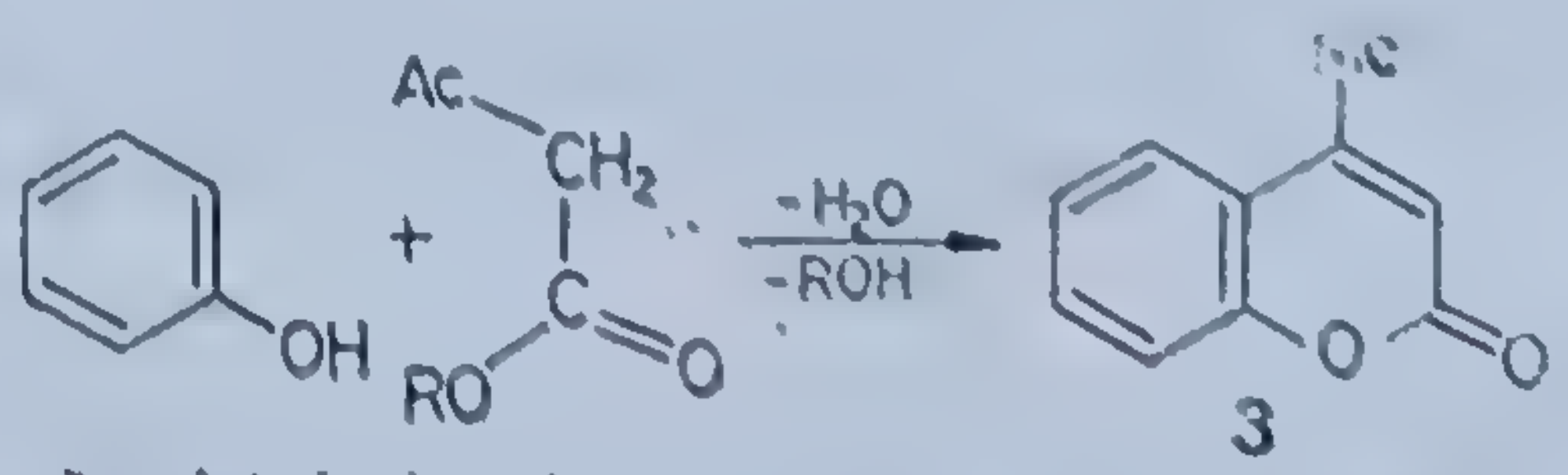
(de exemplu sulfină, *Melilotus officinalis*). Condensarea salicilaldehidei (**2**, R = H) cu anhidridă acetică, în condițiile reacției Perkin, duce la acetilarea hidroxilului fenolic urmată de formarea c.:



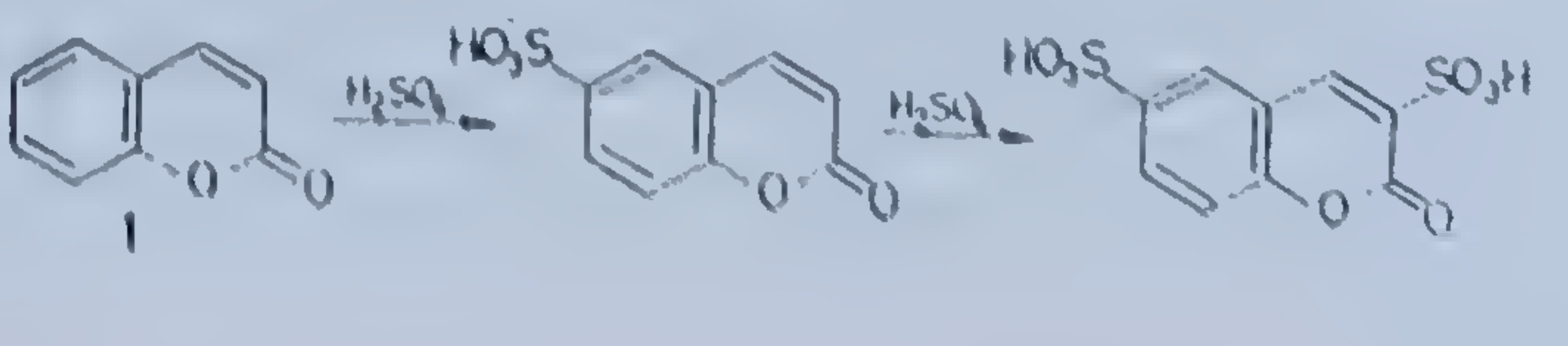
S-a arătat că în reacție nu se formează acidul *o*-hidroxicinamic (cumaric), întrucît acesta nu se ciclizează în condițiile reacției (izomer *trans*). C. este lactona izomerului *cis* (acid cumarinic), în care se transformă cu alcalii diluate; acesta regenerează c. la tratarea cu anhidridă acetică. Sinteza von Pechmann și Duisberg (1883) a c. pleacă de la fenoli și acid malic sau esteri β-cetonici, în prezență de cantități catalitice de acid mineral (acidul malic se decarbonilează și deshidratează dînd acid formilacetic):



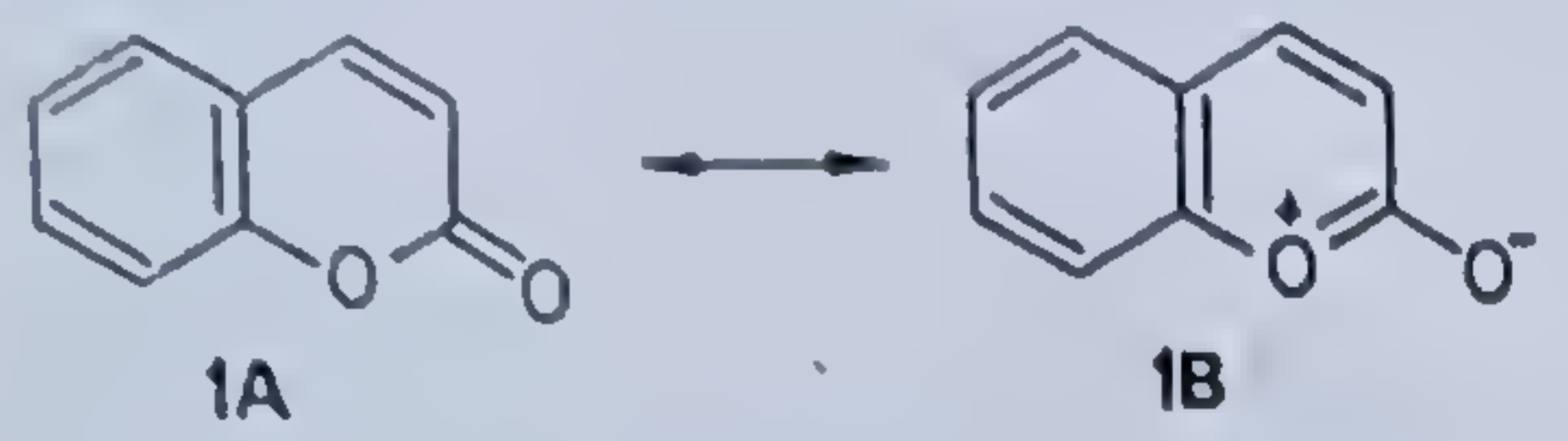
Analog reacționează esterul acetilacetic, ducînd la 4-metilcumarină, **3**:



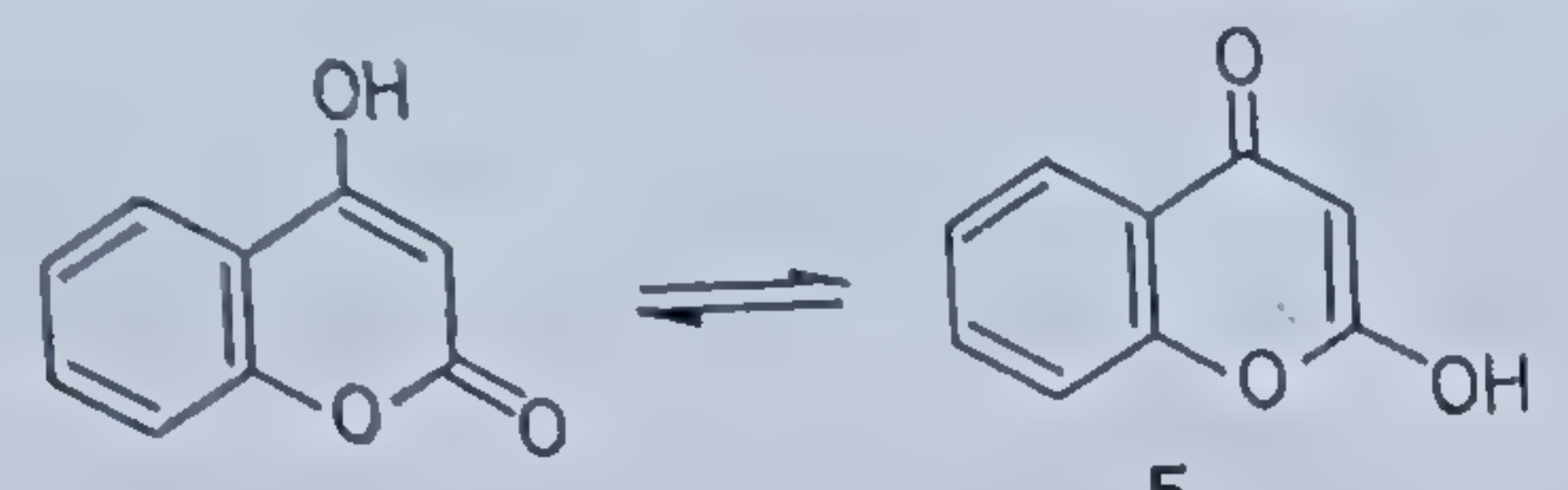
C. formează cristale incolore cu p.t. 70°C, p.f. 290°C, antrenabile cu vapori de apă. Se întrebuințează la parfumarea tutunului de pipă și în industria parfumeriei; folosirea în industria alimentară (parfumarea ciocolatei) a devenit îngrădită de pragul de toxicitate. Nitrarea și sulfonarea c. decurg în poziția 6; disulfonarea atacă pozițiile 3 și 6:



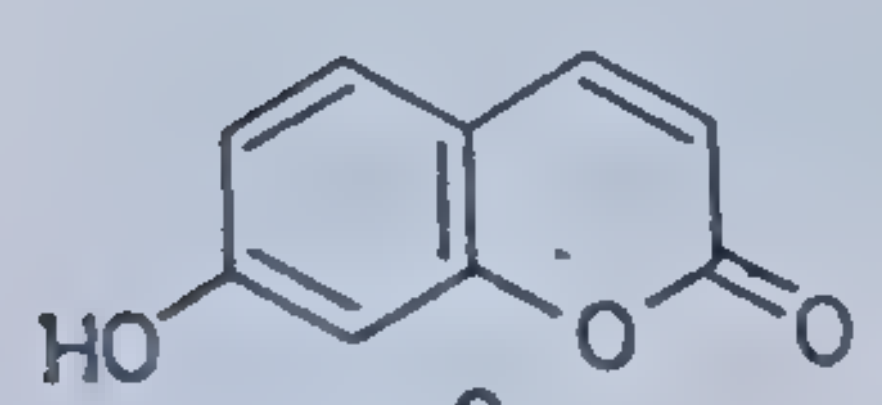
C. dă şi adiţii de tip Michael sau adiţie de brom la dubla legătură 3,4. Conjugarea de tip hidroxipiriliu (1A ↔ 1B) este mai redusă decît la cromonă. Hidroxicumarinele prezintă o puternică fluorescenţă, fiind folosite în laseri cu coloranţi:

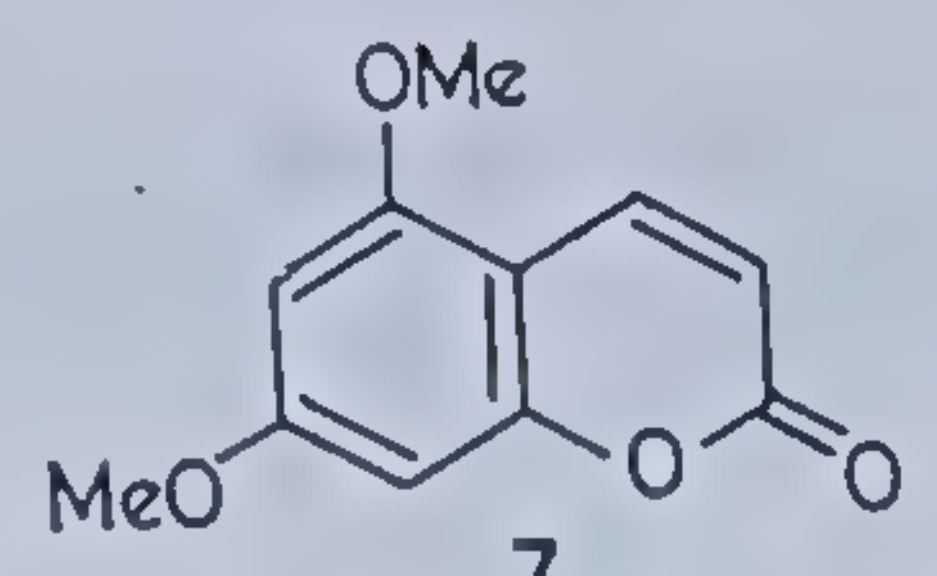

1A 1B

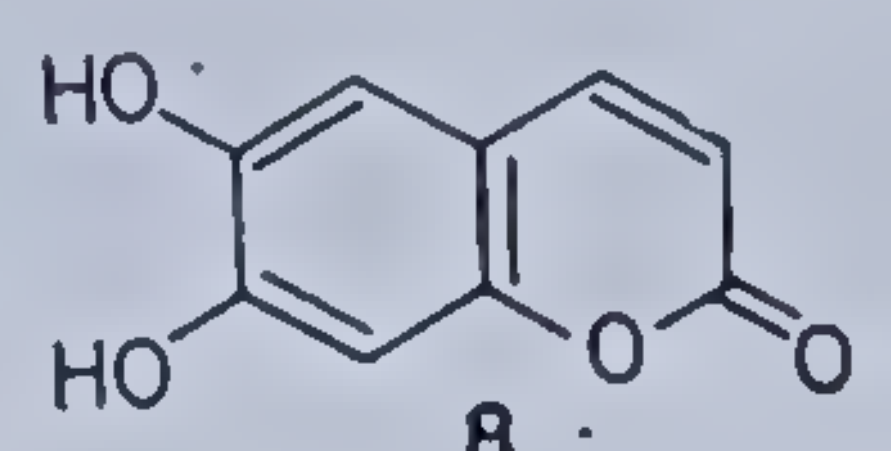
Tautomeria 4-hidroxicumarinelor 4 cu 2-hidroxicromonele 5 se întîlneşte la toţi derivaţii cu aceste structuri:

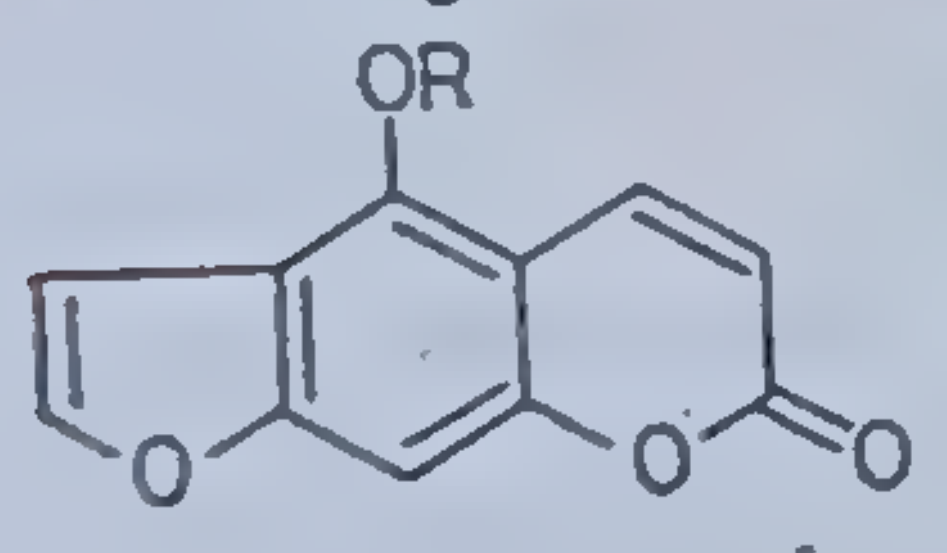

4 5

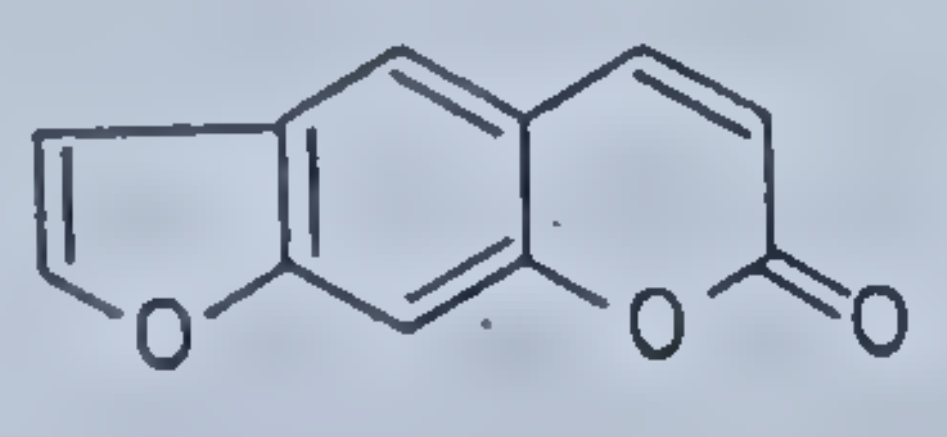
În natură se găsesc numeroase 6- sau 7-hidroxi- sau -metoxicumarine, libere sau sub formă de glicozide. Unele din acestea sînt: umbeliferona 6 (în muşeţel), care a fost sintetizată din resorcinol, acid malic şi acid sulfuric; citropteonul 7 (în uleiul din coaja de lămiie); aesculetina 8 (în coaja castanului sălbatic, *Aesculus hyppocastanum*); bergaptolul 9 ($R = H$) (în bergamot) şi metil-eterul respectiv 9 ($R = Me$) în rozacee; psoralenul 10 şi imperatorina 11 apar în diferite vegetale; compuşii —11 sînt furocumarine:

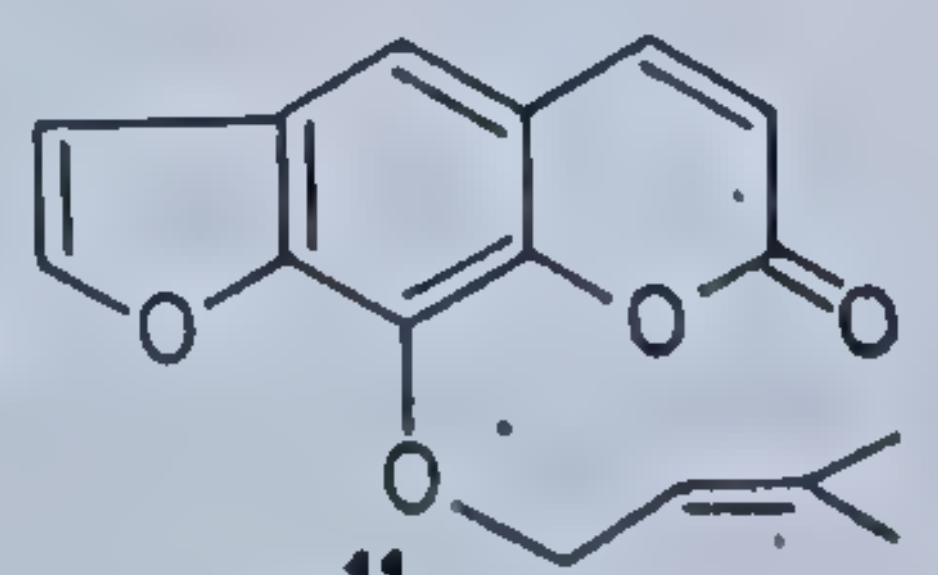

6


7

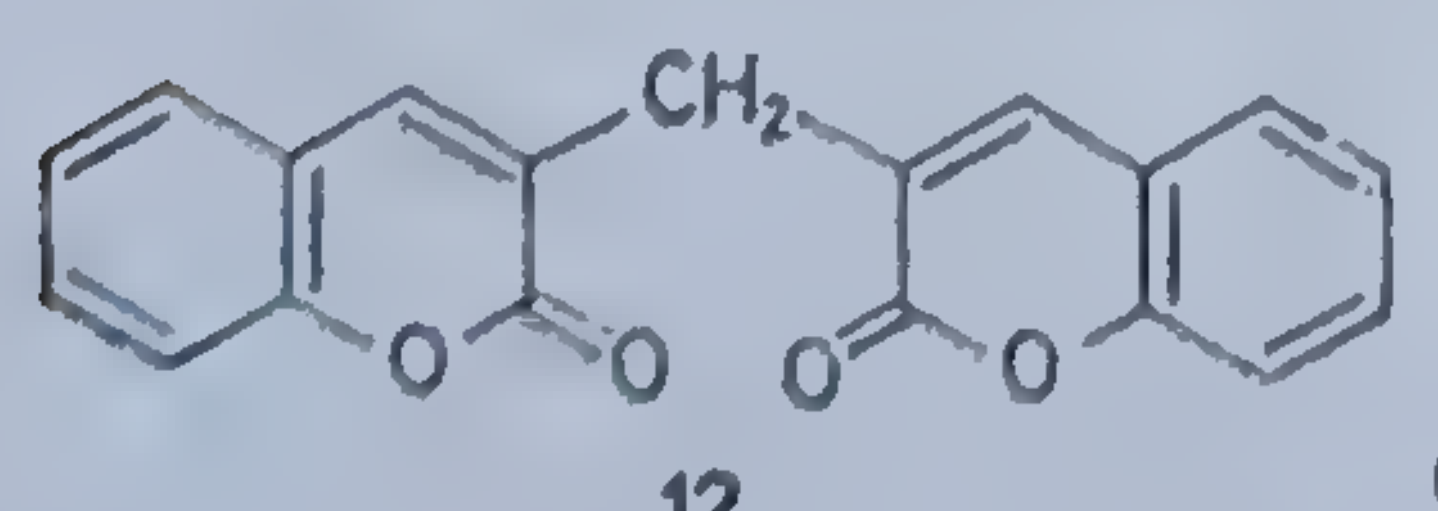

8

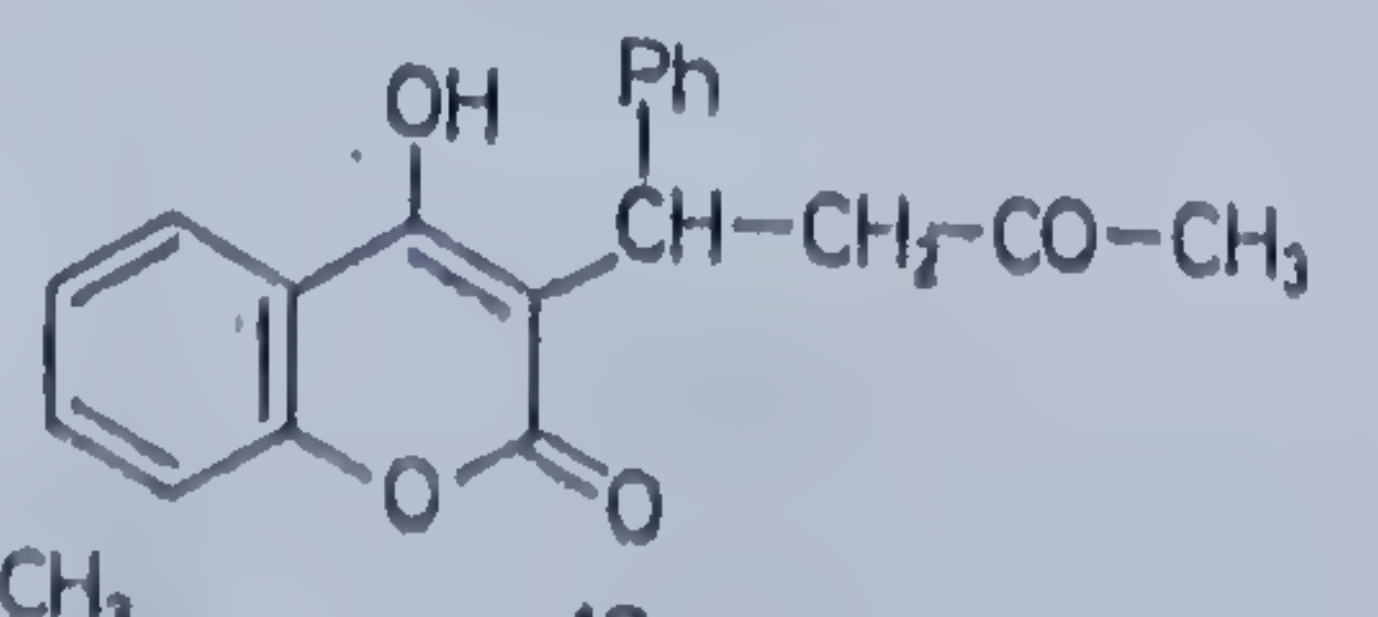

9

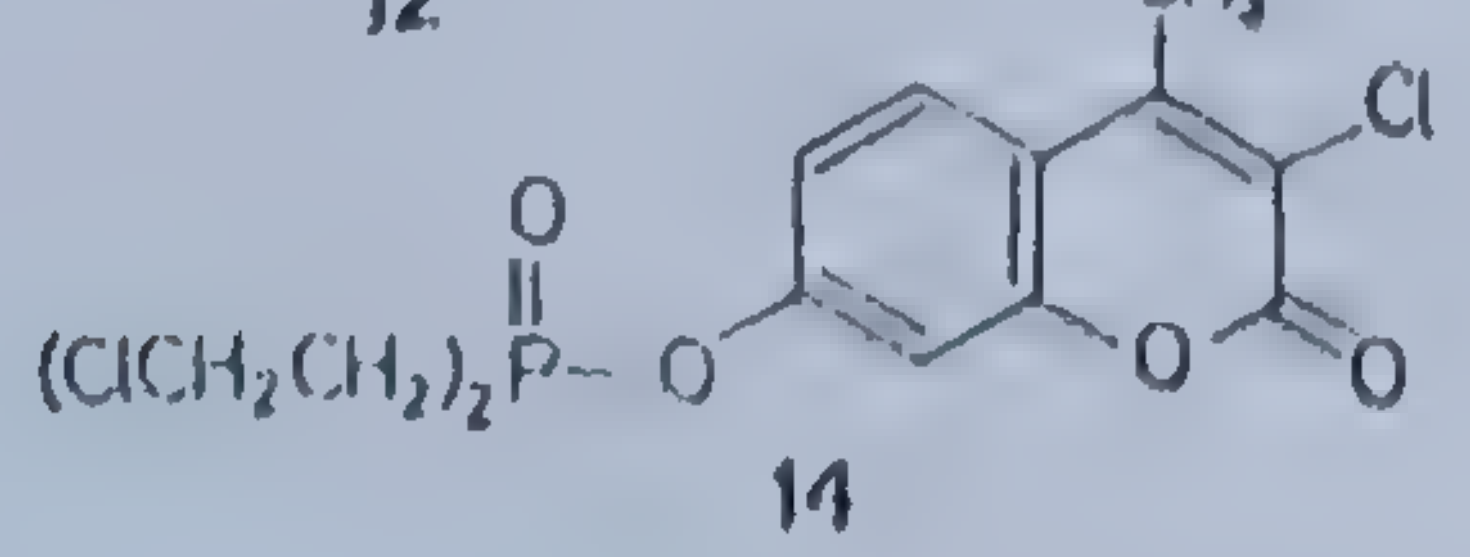

10


11

Aplicaţiile medicale ale c. au fost descoperite cînd s-a constatat că vitele care pasc trifoi dulce suferă hemoragii datorate conţinutului de c. Plecînd de la această observaţie s-au sintetizat numeroşi derivaţi de c. în scopul testării capacităţii de a preveni formarea embolilor. S-a constatat că structura 4-hidroxicumarinică este esenţială, antagonizînd vitaminele K. Primul anticoagulant cumarinic, dicumarolul (12 şi forme tautomere), a fost introdus în clinică în 1942, dar ulterior a fost înlocuit cu derivaţi mai activi; warfarina 13 (p.t. 161°C), folosită iniţial ca rodenticid, şi-a găsit aplicaţii pentru micşorarea capacităţii de coagulare a sîngelui la pacienţi cu afecţiuni cardiovasculare. Vermifugi (antihelmintici), pe bază de fosfaţi ai hidroxicumarinelor, de exemplu Haloxon (14), sînt utilizaţi în medicina veterinară contra viermilor intestinali.

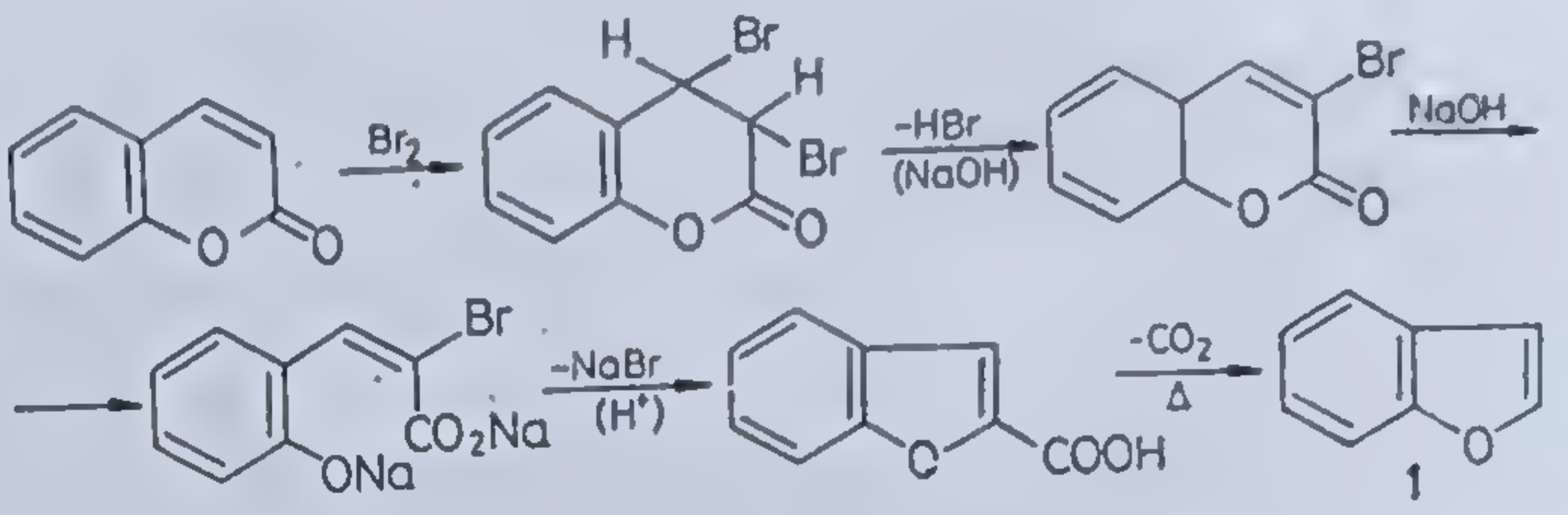

12


13


14

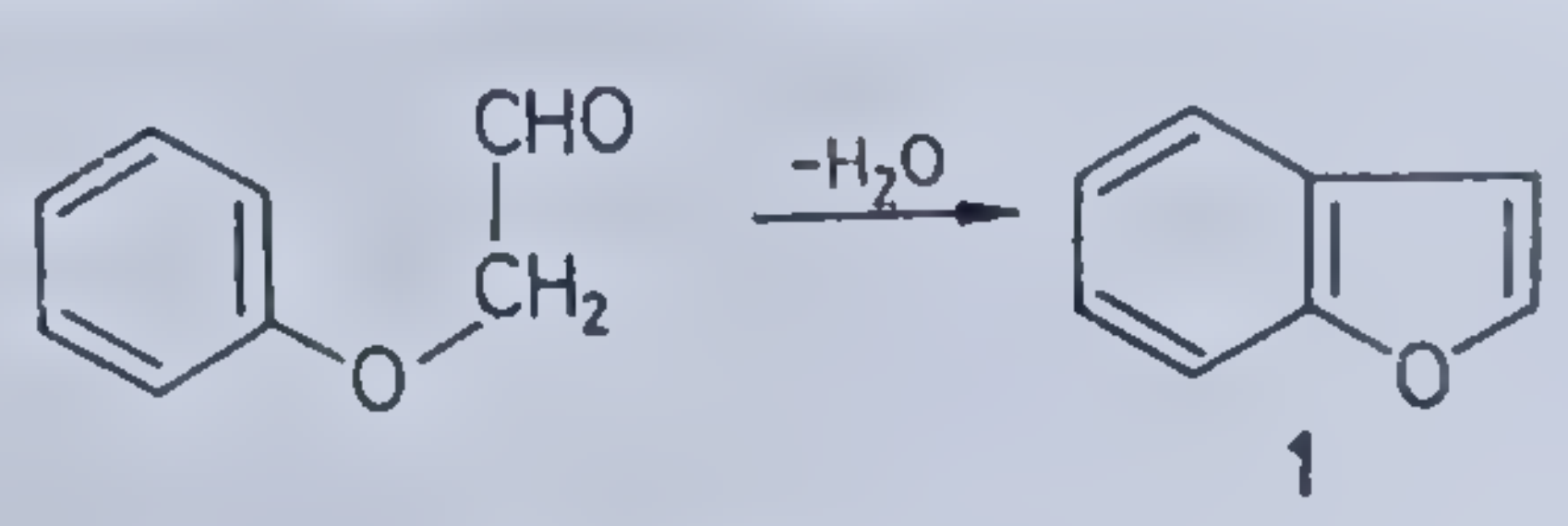
V. şi *Cromonă*, *Cumalină*

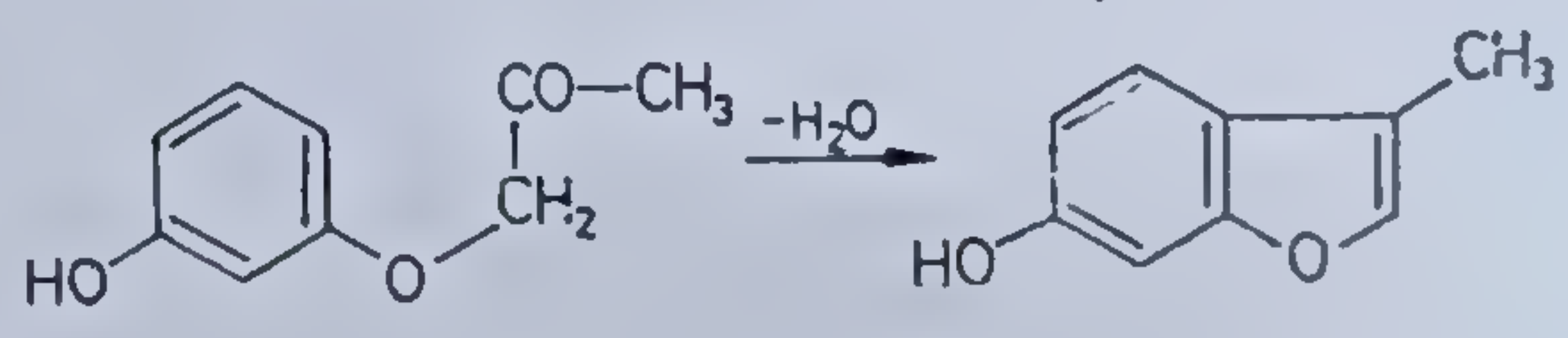
**CUMARONĂ**, benzo[b]furan, 1, componentă a gudroanelor de cocserie. A fost sintetizată de Perkin şi Fittig, în 1871, plecînd de la cumarină, prin pierderea unui atom de carbon (decarboxilare). Intermediari în această reacţie sînt acidul *o*-hidroxi-α-bromocinamic şi acidul cumarilic (benzofuran-2-carboxilic):



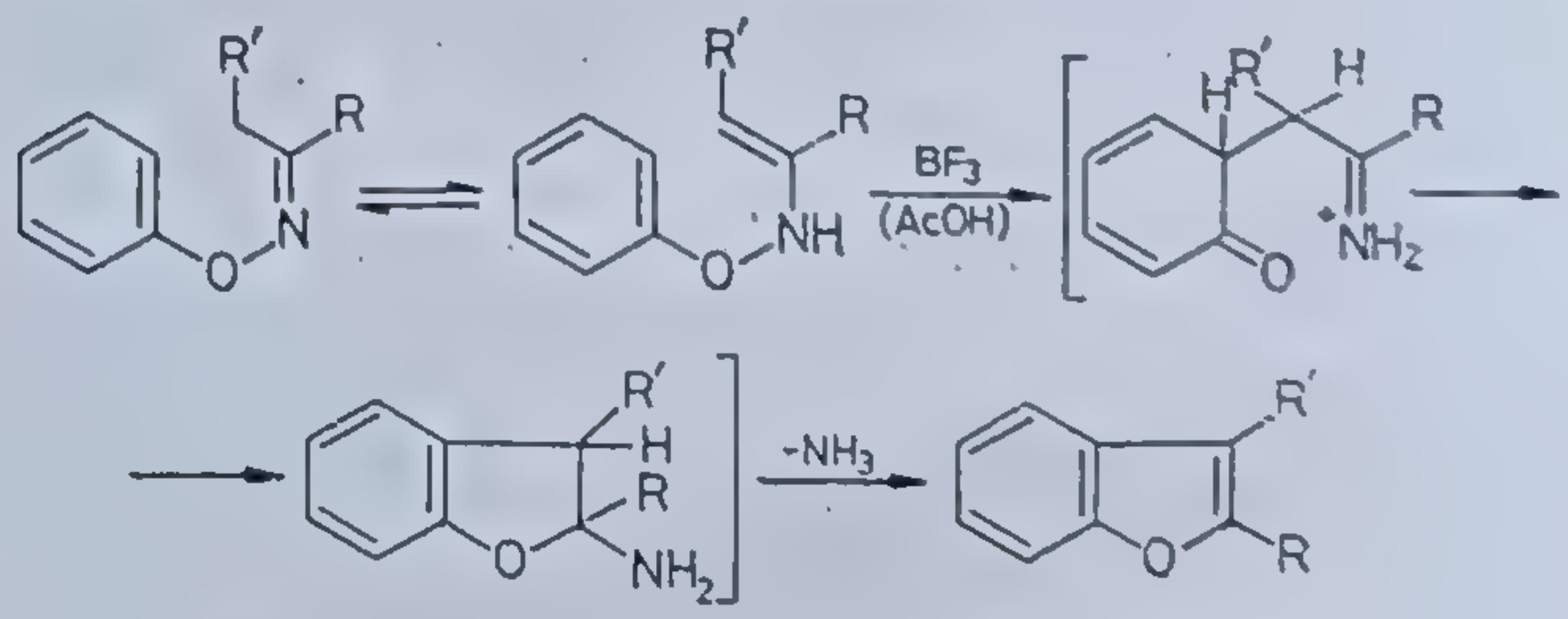
De la această preparare derivă numele c., deşi nu există nici funcţie cetonică, nici ciclu benzopiranic. Alte ciclizări care duc la benzo[b]furan, pleacă de la:

— ariloxi-aldehide sau ariloxi-cetone şi acid polifosforic (sau în cazul cetonelor, cu $H_2SO_4$, $ZnCl_2$ sau $POCl_3$):

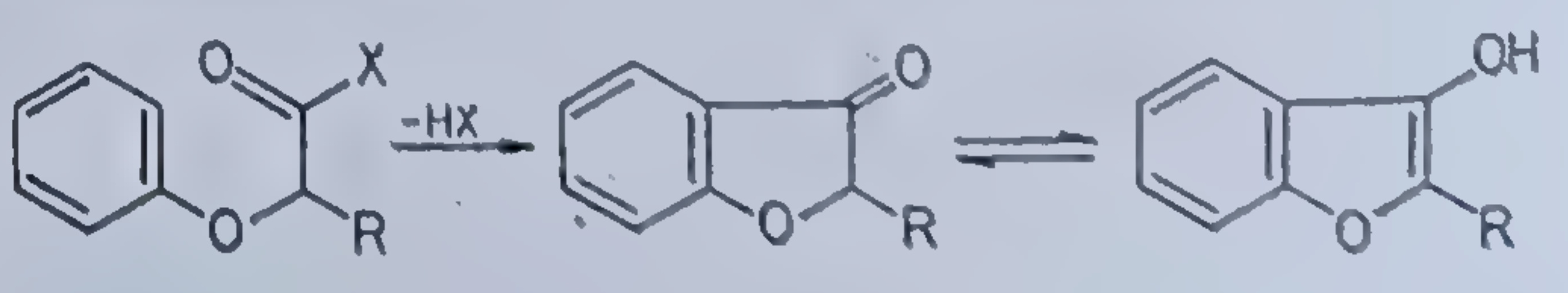




— *o*-ariloxime, printr-o sinteză (T. Sheradsky, 1966) asemănătoare sintezei Fischer a indolului:

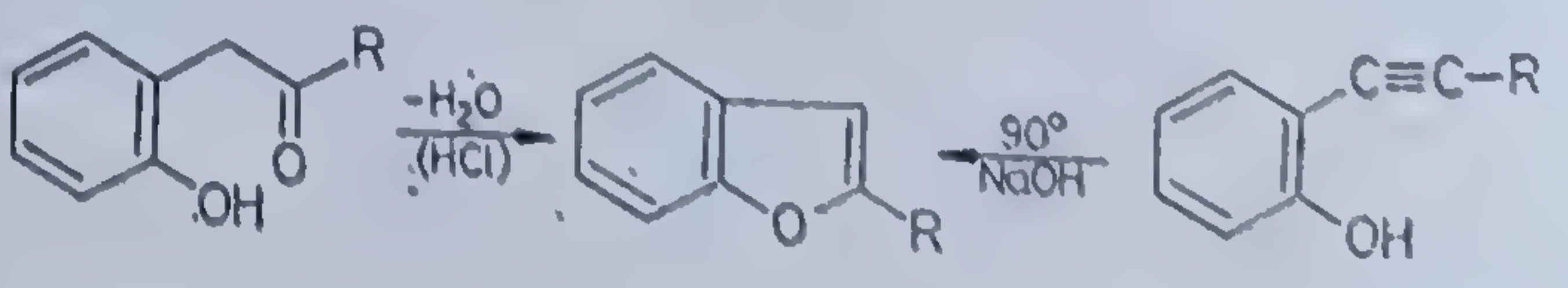


— acizi ariloxiacetici şi derivaţii lor, rezultînd cumaranone sau 3(2*H*)-benzofuranone (cu $X = OH$ şi $H_2SO_4$, $P_2O_5$; cu $X = Cl$ şi $AlCl_3$ etc.):

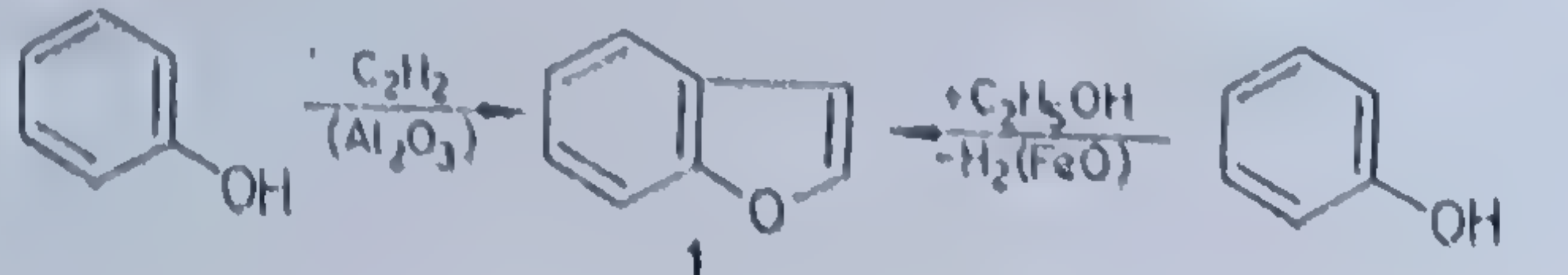


2 3

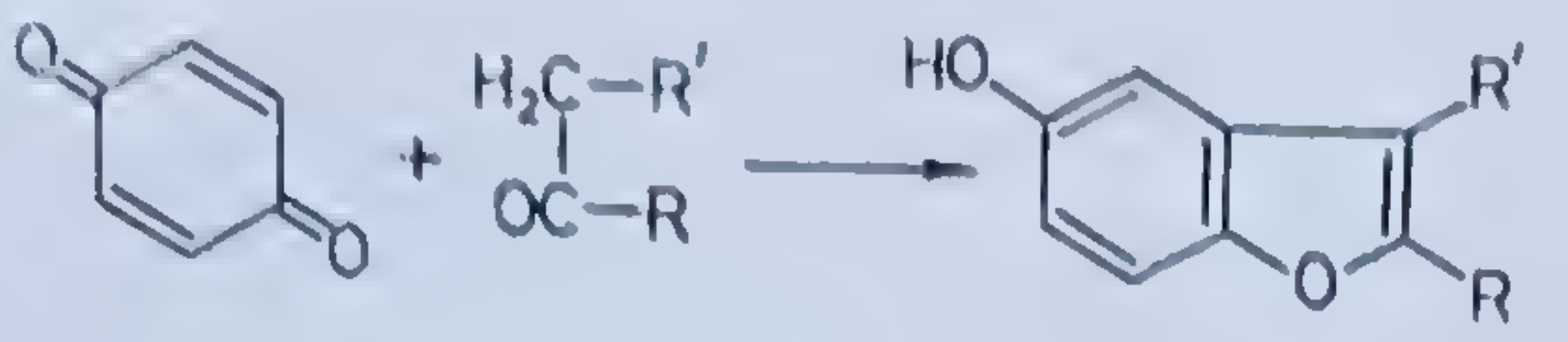
— fenoli *o*-substituiţi (sinteza C. Hansch) cu grupe acetilenice sau cetonice:



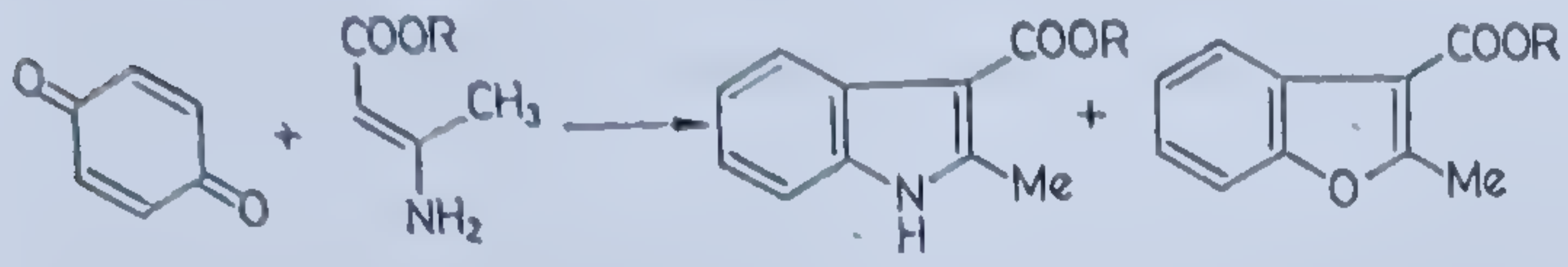
— fenoli şi agenţi de alchilare; reacţia poate avea loc industrial cu acetilenă sau etanol pe catalizatori heterogeni la 600°C:



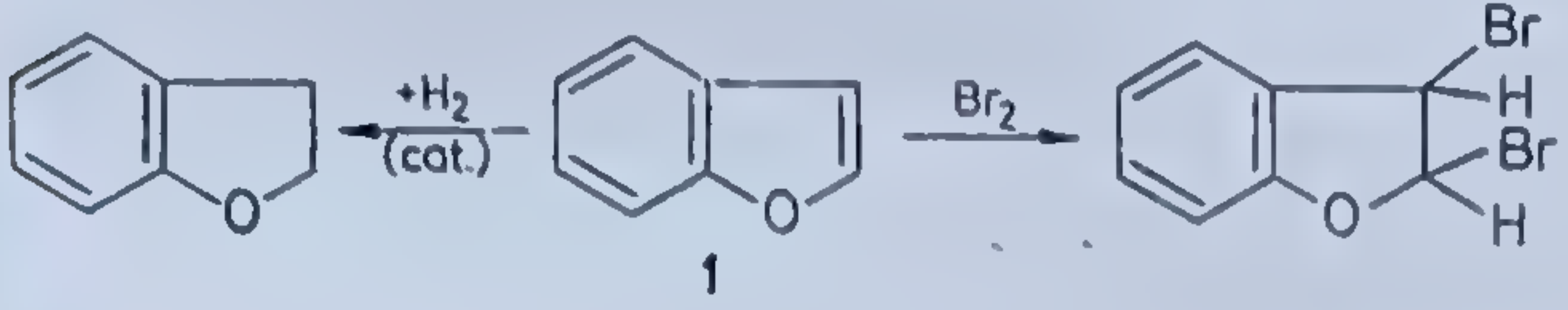
— condensarea *p*-benzochinonei cu cetone în prezență de zinc duce la 5-hidroxibenzofuranul:



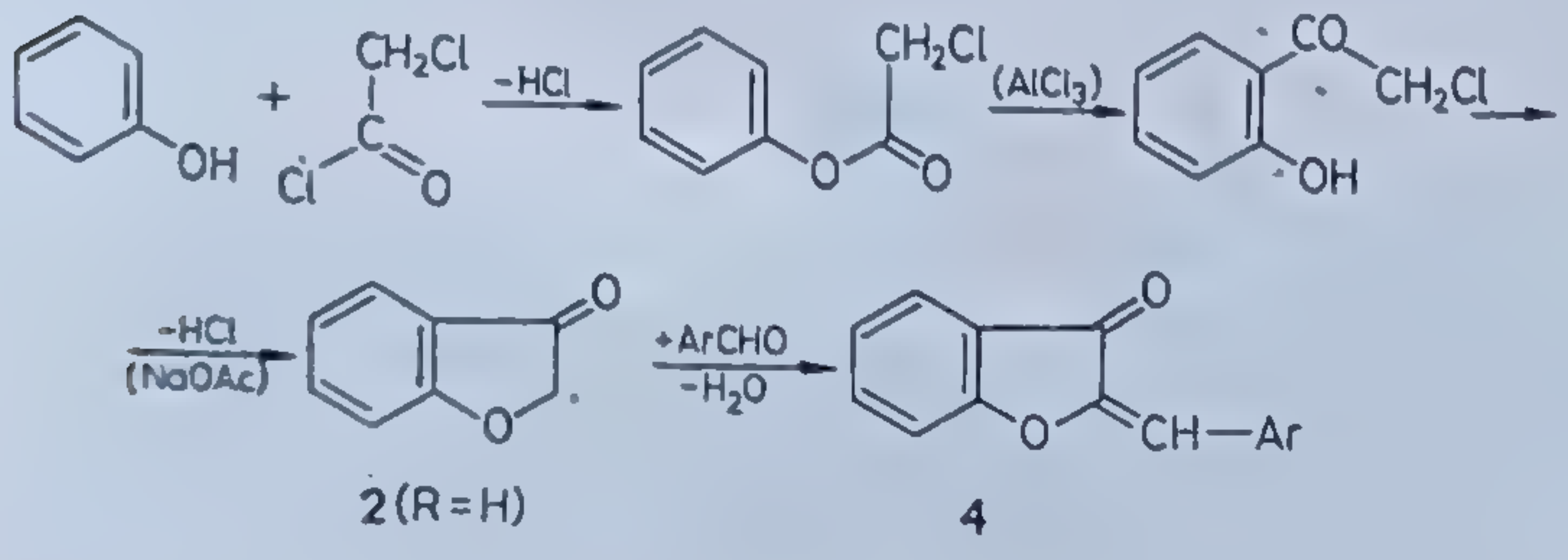
În sinteza Nenițescu a indolilor mai rezultă ca produși secundari benzofurani, eliminîndu-se apă, respectiv amoniac:



Benzo[b]furanul **1** este un lichid incolor cu p.f. 177°C. Acilarea Friedel-Crafts nu reușește cu catalizatorii obișnuiți, chiar la temperatură joasă, din cauza tendinței de polimerizare, dar în prezență de cantități catalitice de $HClO_4$ sau $H_3PO_4$ rezultă 3-acetil-derivatul cu randament 66%. Hidrogenarea catalitică a c. dă dihidrocumarona (cumaranul). Adiția bromului decurge ușor:

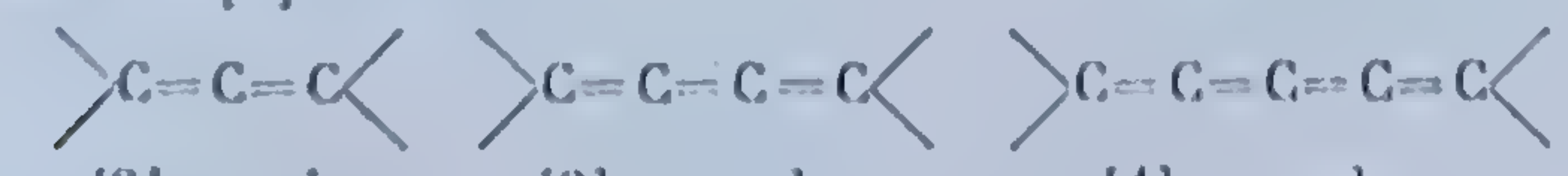


C. prezintă tautomerie (2 ⇌ 3), așa cum se vede din faptul că se dizolvă în hidroxid de sodiu apos. C. nesubstituită se obține din clorură de cloroacetil și fenol printr-o acilare urmată de transpoziție Fries (izomerul *para*-substituit este neantrenabil cu vapori de apă). Grupa ei $CH_2$ este reactivă față de condensarea cu aldehide, ducînd la benziliden-derivați, **4**:



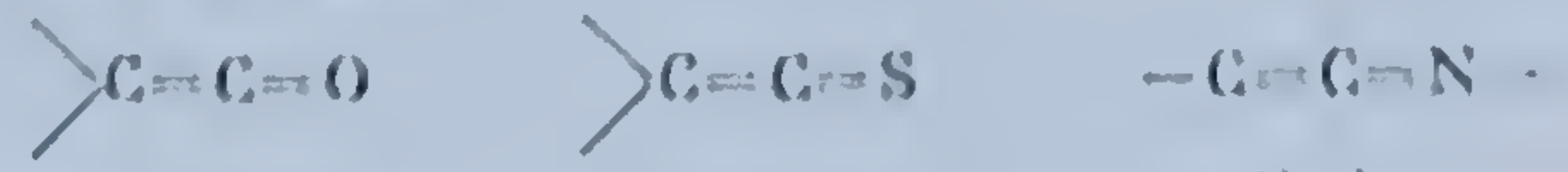
**CUMEN** v. **IZOPROPILBENZEN**

**CUMULENE,** compuși care conțin două sau mai multe duble legături cumulate, adică neîntrerupte de simple legături. C. se clasifică după numărul dublelor legături cumulate în [*n*] c.



[2]cumulene sau alene — [3] cumulene — [4] cumulene

În fiecare din aceste structuri înlocuirea unuia sau mai multor atomi de carbon marginali conduce la heterocumulene. Astfel, printre cele mai importante heterocumulene derivînd din [2] c. figurează:



cetene — tiocetene — cetimine

—N=C=O izocianați

—N=C=S izotiocianați

—N=C=N— carbodiimide

**CUPELAȚIE,** procedeu pirometalurgic de separare și afinare a metalelor nobile (Au, Ag, Pt) din aliajele lor cu plumb sau zinc prin oxidarea plumbului și zincului și a altor impurități prezente, sub acțiunea aerului cald, și îndepărtarea lor sub formă de oxizi. Materialul impur, de exemplu plumb-argentifer, se așază pe o cupelă, o vatră cu suprafața de lucru concavă formată dintr-un material poros, cum este amestecul de marnă și cenușă de oase. Asupra cupelei se administrează, tangențial, un curent de aer fierbinte în prezența unui mare exces de aer, ce imprimă masei metalice topite o mișcare circulară. Toate metalele de pe cupelă, cu excepția metalelor nobile, se oxidează; o parte sînt antrenate de curentul de aer, o altă parte, absorbite în pereții cupelei, iar restul se îndepărtează cu zgura ce plutește deasupra metalului topit. Deoarece vatra trebuie schimbată după fiecare operație, în cuptoarele moderne, aceasta este susținută de un vagonet care permite rapida și ușoara ei înlocuire (fig. 1, *a* și *b*).

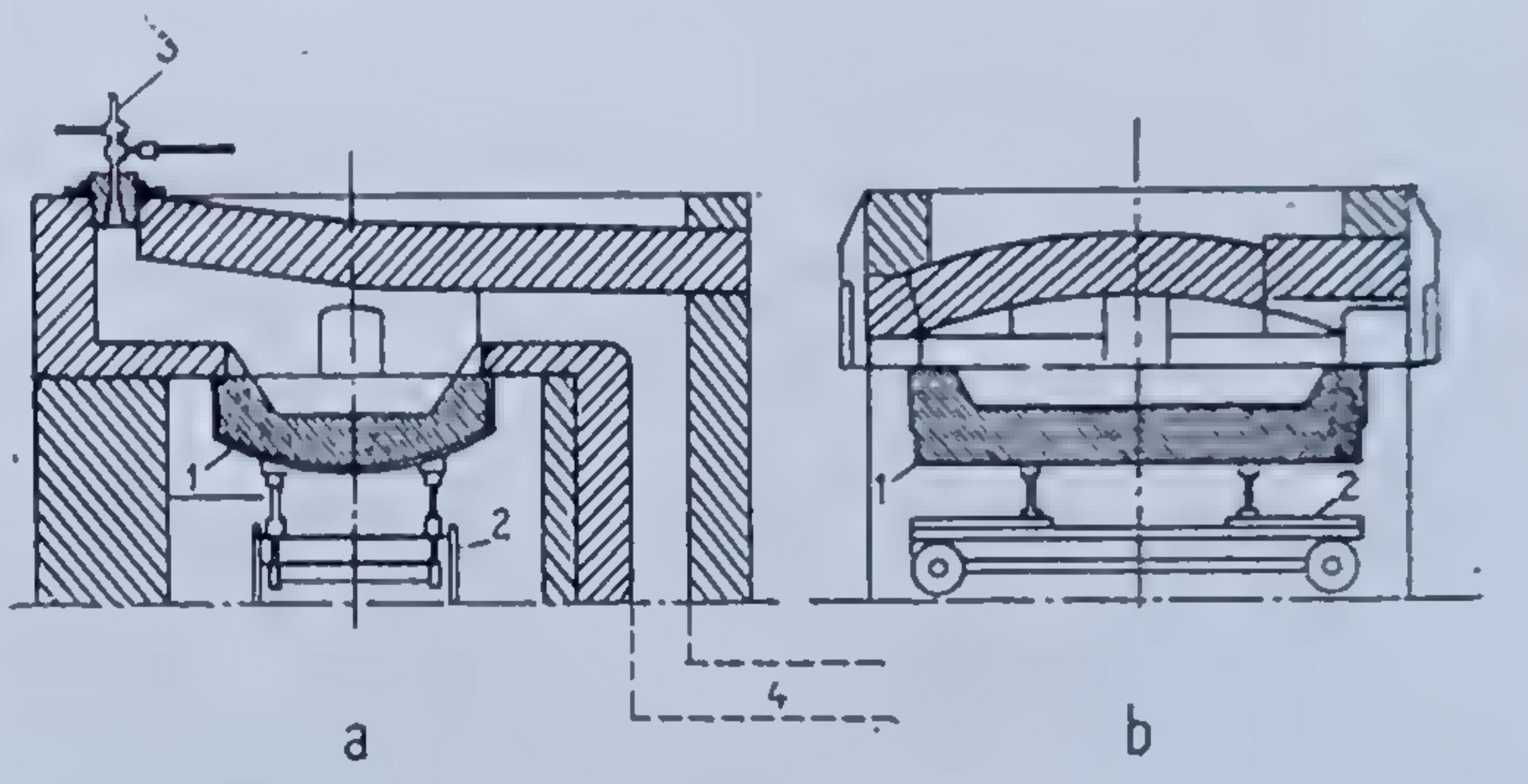
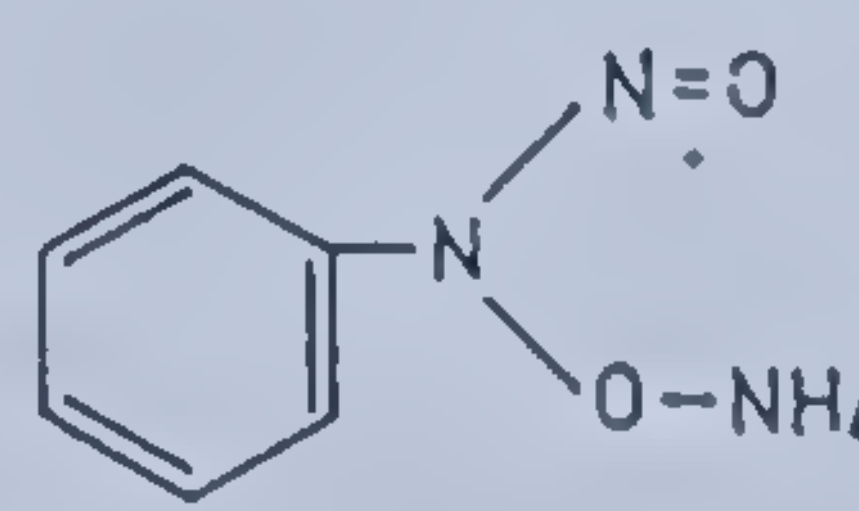


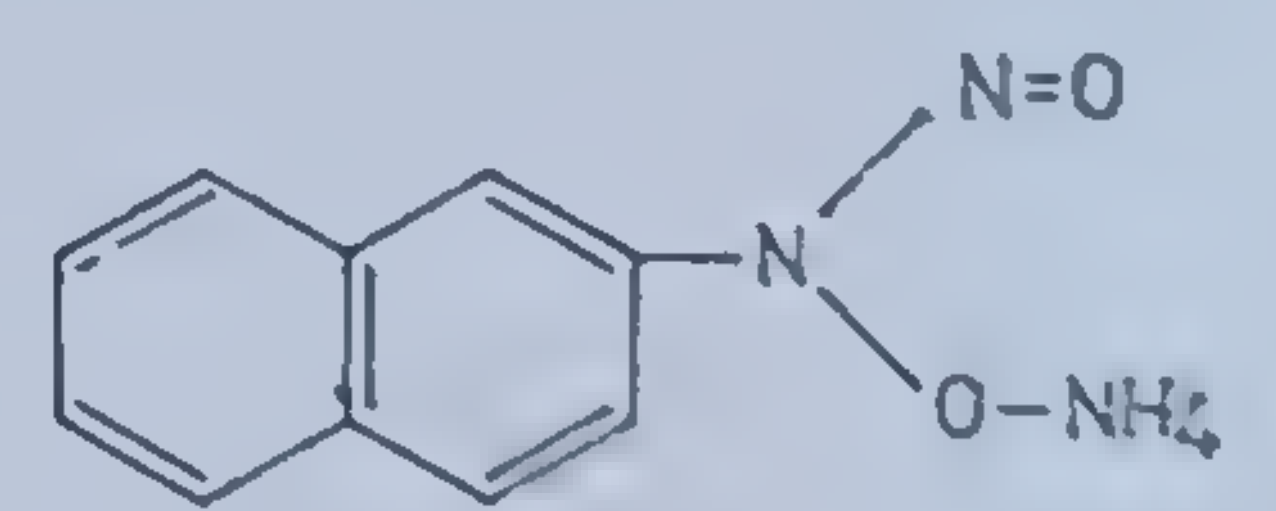
Fig. 1

*Bibl.:* Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1979.

**CUPFERON ȘI NEOCUPFERON,** compuși organici avînd formulele:

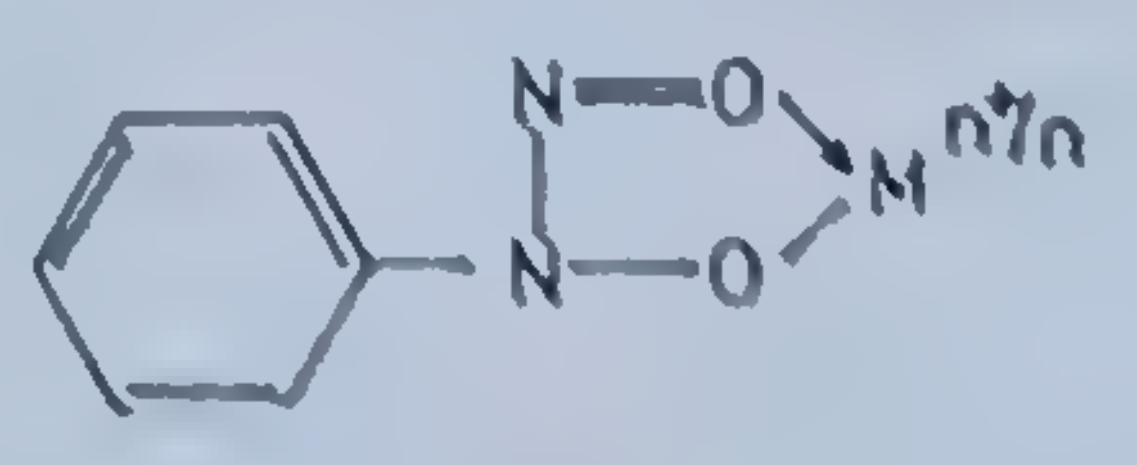


Cupferon (I)



Neocupferon (II)

utilizați ca reactivi analitici de precipitare în analiza calitativă și în gravimetrie. Reacționează cu o serie de cationi ($Bi^{3+}$, $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Ga^{3+}$, Nb (V), Ta(V), Ti(IV), V(V), Zr(IV), U(VI) etc.), formînd combinații complexe de forma:



Compușii I și II în stare pură sînt compuși albi, cristalini, ușor solubili în apă și în mulți solvenți organici (metanol, etanol, acetat de etil, cloroform). C. și n. au de obicei o compoziție incomplet definită, care adesea face imposibilă tehnica gravimetrică prin cîntărire directă. Din această cauză, precipitatele obținute sînt calcinate în prealabil la oxizi.

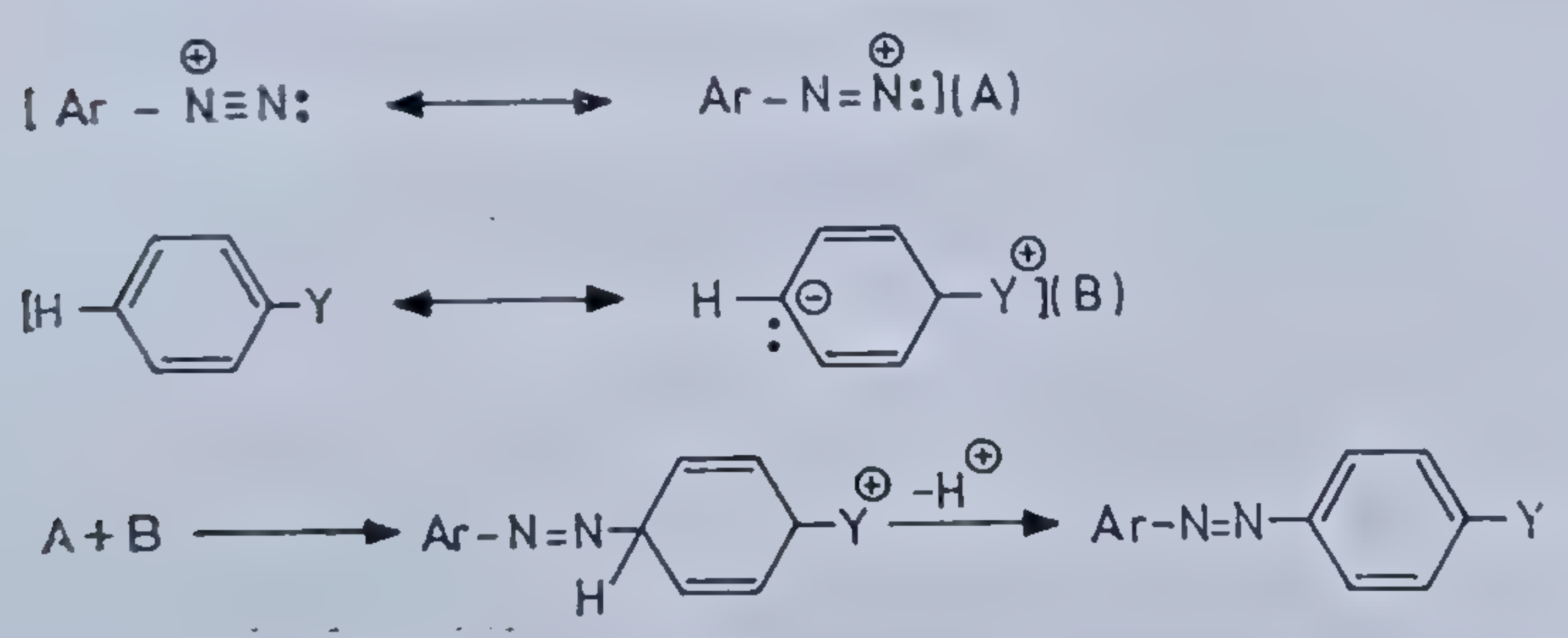
*Bibl.:* Popa, Gr., Croitoru, Vasilica, *Chimie analitică cantitativă, Gravimetria*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971; Popa, Gr., Paralescu, I., *Chimie analitică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977.

**CUPLARE AZOICĂ**, reacția dintre o sare de diazoniu aromatică (diazocomponentă) și o componentă de cuplare aromatică (azocomponentă), avînd drept rezultat formarea unui azoderivat. Reacția decurge după modelul substituției electrofile, grupa diazoniu deficitară în electroni substituind un atom de hidrogen din componenta de cuplare, într-o poziție cu densitate mare de electroni (*orto* sau *para*), datorită unui substituent electronodonor:

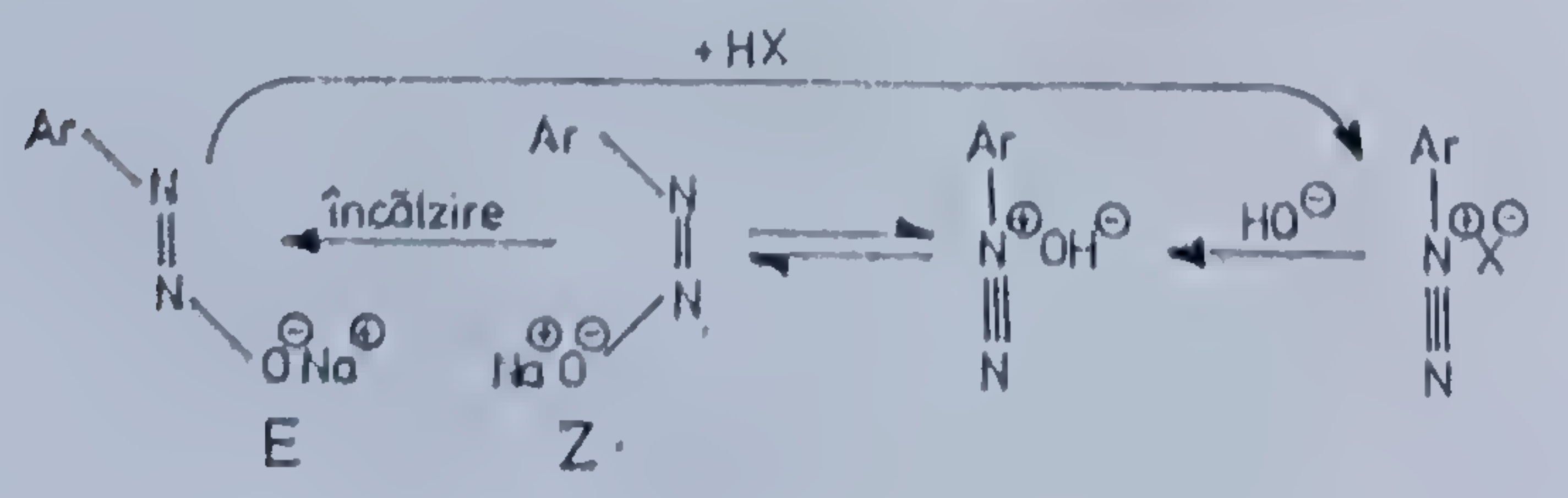
$$Ar{-}N^{+} \equiv N]\,Cl^{-} + H{-}Ar' - Y \longrightarrow$$

$$\longrightarrow Ar - N = N - Ar' - Y + HCl$$

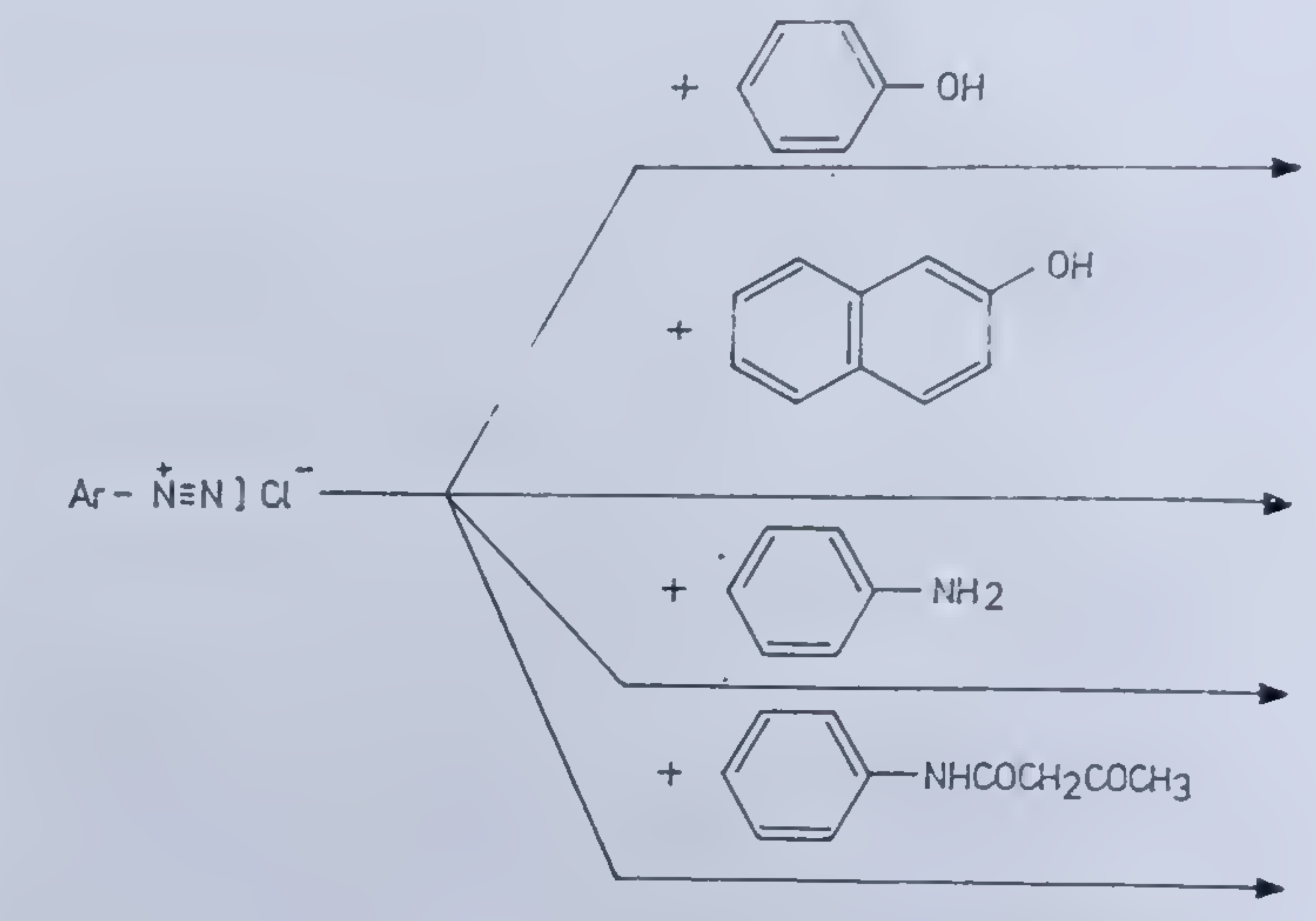
în care Y este o grupare electronodonoare. Componente de cuplare pot fi: hidroxiderivați aromatici (fenoli, naftoli), eteri ai unor fenoli sau ai unor naftoli, amine aromatice (primare, secundare, terțiare), substanțe care conțin grupe metilenice active (combinații cetonice care se pot enoliza, cum ar fi anilidele acidului acetilacetic și derivații de pirazolonă), hidrocarburi olefinice cu duble legături conjugate și chiar hidrocarburi aromatice cu densitate mare de electroni (de exemplu mesitilenul). **C. a.** se desfășoară de obicei în mediu apos, la temperaturi de 0...5°C, mai rar la temperaturi de 40...50°C. Viteza de cuplare este în funcție de structura celor doi parteneri de reacție: diazocomponenta și componenta de cuplare. Prezența grupelor electronoacceptoare ($NO_2$, $SO_3H$, COOH) în diazocomponentă mărește viteza de cuplare a acesteia, în timp ce substituenții donori de electroni (OH, $OCH_3$, $CH_3$) o micșorează. Componentele de cuplare ce conțin substituenți electronodonori sînt mai active decît cele care posedă grupe electronoacceptoare. Aceste constatări se explică ușor ținînd seama că structura limită A a componentei diazonice are o contribuție cu atît mai mare cu cît Ar este mai atrăgător de electroni. Invers, structura limită B a componentei de cuplare are o contribuție cu atît mai mare cu cît substituentul Y este mai donor:

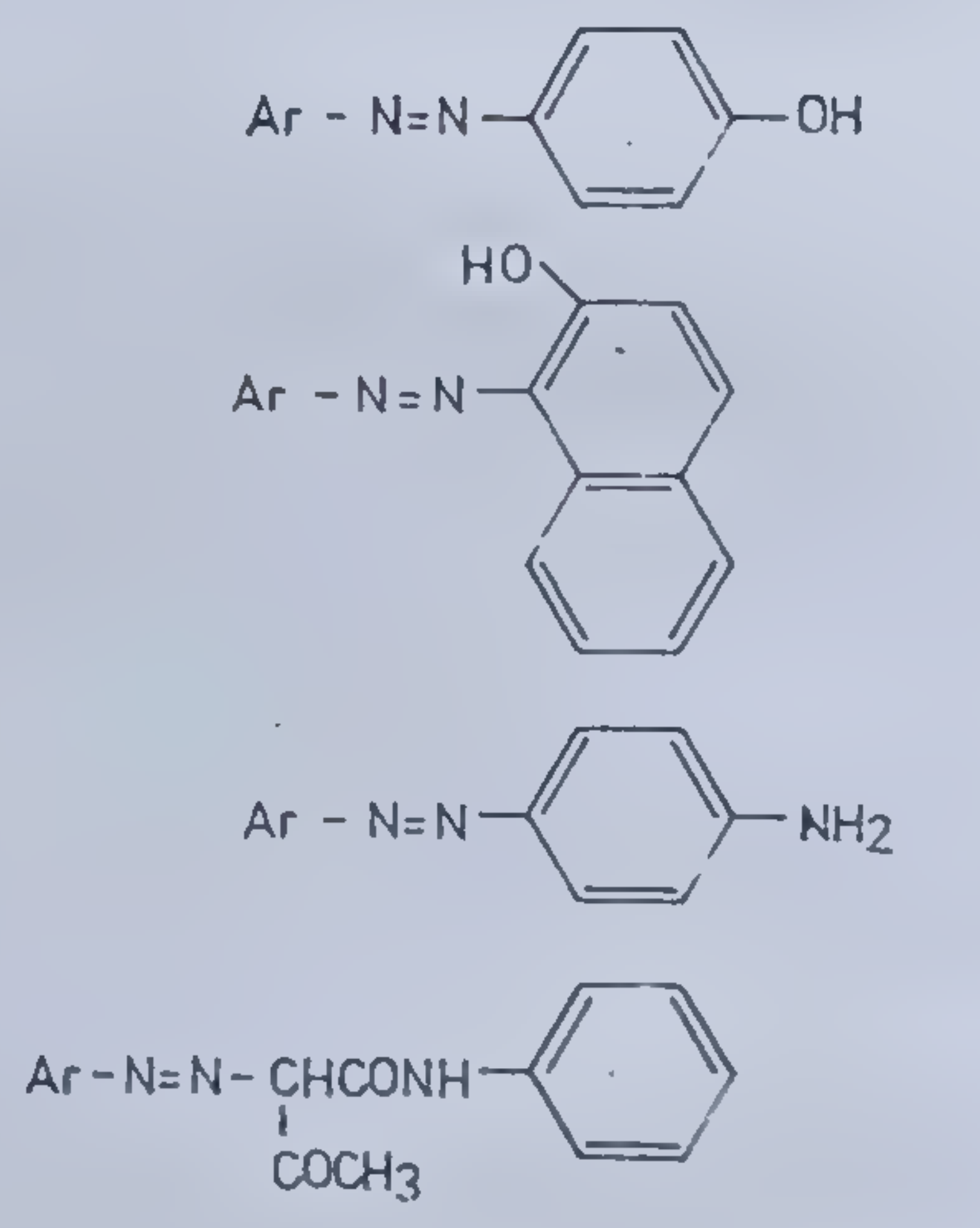


**C. a.** este și funcție de *p*H-ul mediului. Hidroxiderivații aromatici cuplează în mediu slab alcalin, formînd coloranți *para-* sau *orto*-hidroxiazoici, iar aminele aromatice cuplează în mediu slab acid (acid acetic), cînd rezultă coloranți *para*-aminoazoici. În prezență de acizi organici mai slabi, ca acidul acetic, anilina cuplează la azot cu $PhN_2^{\oplus}$, formînd 1,3-difenil-triazenul (diazoaminobenzenul). Acesta se transpune la *p*-aminoazobenzen la încălzire cu acizi mai tari. Faptul că aminele cer mediu slab acid se datorează concentrației optime de sare de diazoniu și amină liberă neprotonată. Fenolii reacționează în mediu alcalin sub formă de fenoxizi mult mai reactivi decît fenolii liberi (deși în aceste condiții concentrația sării de diazoniu este mai redusă, ea găsindu-se parțial sub formă de diazotat alcalin). De notat că Z – diazotații cuplează (generînd mici concentrații de sare de diazoniu), în timp ce E – diazotații nu cuplează:



Cu cuplante care conțin grupe metilenice active, cum ar fi acetoacetanilida, rezultă coloranți azoici cu structura:





Reacția de c.a. stă la baza fabricării coloranților azoici.

*Bibl.:* Fierz-David, E., Blangey, L., *Grundlegende Operationen der Farbenchemie*, Wien, Springer Verlag, 1952; Reichel I., *Chimia și tehnologia coloranților azoici*, București, Ed. Academiei R.P.R., 1955; Floru, L., Urseanu F., *Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților organici*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

**CUPLARE OXIDATIVĂ**, reacție între radicali ionici generați anodic. Procesul clasic Kolbe constituie un exemplu de cuplare a unor radicali anionici, conform mecanismului:

$$\begin{array}{c} 2\,RCOO^{-} \xrightarrow{-2e^{-}} 2\,R\cdot + 2\,CO_2 \\ | \\ \text{dimerizare} \\ \downarrow \\ R-R \end{array}$$

Reacția Kolbe, bine studiată, are largi utilizări în electrosinteza organică (mulți acizi dicarboxilici se obțin pornind de la monoesterii unor acizi dicarboxilici):

$$CH_3CH_2OOC-(CH_2)_n-COO^{-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_3CH_2OOC-(CH_2)_{2n}COOCH_2-CH_3$$

În anumite condiții (mediu alcalin, apos), cuplarea (dimerizarea) se poate suprima, rezultînd un alcool și un ester (reacție Hofer Moest):

$$RCOO^- \longrightarrow ROH + RCOOR$$

În mediu apos, reacția are loc numai la depășirea potențialului de ~ + 1,9 V/EHN, cînd se favorizează acoperirea anodului cu un număr tot mai mare de radicali $RCOO^-$, urmată de descărcarea acestora și reunirea radicalilor $R^\cdot$ după o prealabilă clivare a legăturii R COO⁻;

$$RCOO^- + M \rightleftarrows 2RCOO^\cdot M + e^-$$

$$RCOO^\cdot M \longrightarrow R^\cdot M + CO_2$$

$$2R^\cdot M \longrightarrow R-R + 2M$$

M reprezintă centrul de adsorbție, iar $RCOO^\cdot M$ și $R^\cdot M$ intermediarii ce se formează în reacție. Această secvență nu este unica acceptată și ar fi posibilă și desorbția radicalului R., urmată de reacții în mai multe variante:

$$\begin{array}{ccccc} RCOO^- & \rightleftarrows & RCOO^-_{ads} & \xrightarrow{-e^-} & R\dot{C}OO_{ads} \\ & & & & \downarrow \\ & & & & \dot{R}_{ads} \rightleftarrows R^\cdot \end{array}$$

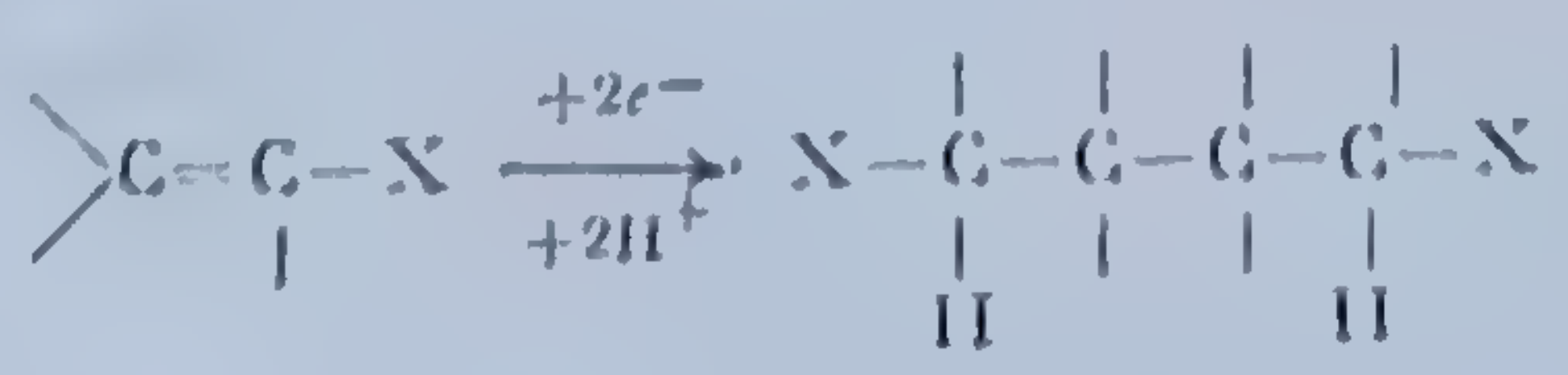
Variantele pentru reacția radicalului desorbit $R^\cdot$ sînt: disproporționare (alcan + alchenă); dimerizare (alcan superior); alipire de H (alcan); oxidare la ion carboniu ($R^+$). Exemple de c.o. (via oxidare anodică).

| *Reactant* | *Produs al cuplării* |
|---|---|
| Malonat de dietil | Etan tetracarboxilat de tetraetil |
| Acetoacetat de etil | Succinat de diacetil dietil |
| Cianoacetat de etil | Dicianosuccinat de α, α'-dietil |
| 2-Nitropropan | 2,3-Dinitro-2,3-dimetilbutan |
| Tioacetat de potasiu | Disulfură de diacetil |
| Bromură de fenil Mg sau difenil Zn | Bifenil |
| Nitrociclohexan | 1-Azido-1-nitrociclohexan |

**CUPLARE REDUCTIVĂ** (sau catodică), reacție între radicali sau ioni generați catodic. Molecule capabile de acest gen de reacție electrochimică sînt olefine funcționalizate și compuși carbonilici. Celei dintîi clase îi aparține, de exemplu acrilonitrilul, a cărui electrohidrodimerizare la adiponitril constituie un exemplu de electrosinteză organică la scară industrială (procedeu după Baizer, 1965, la Monsanto, realizat și în R.S.România, după un procedeu original, la Universitatea din Cluj-Napoca):

$$CH_2 = CH-CN \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} CN-(CH_2)_4-CN$$

În formă generală, reacția poate fi scrisă în felul următor:



$$>C=\underset{|}{C}-X \xrightarrow[+2H^+]{+2e^-} X-\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-X$$

unde X = CN, CO, COOR, $CONH_2$.

Cuplarea catodică a compușilor carbonilici α,β-nesaturați se soldează cu formarea unor dimeri în 3 variante: cap la cap, coadă la coadă și cap la coadă (fig. 1).

Electrohidrodimerizarea (cuplarea reductivă a) unor esteri α, β- nesaturați are loc cu randamente superioare (tabelul 1), în alternativa electrochimică (E), în comparație cu cea chimică (C) utilizînd amalgame de Na sau K.

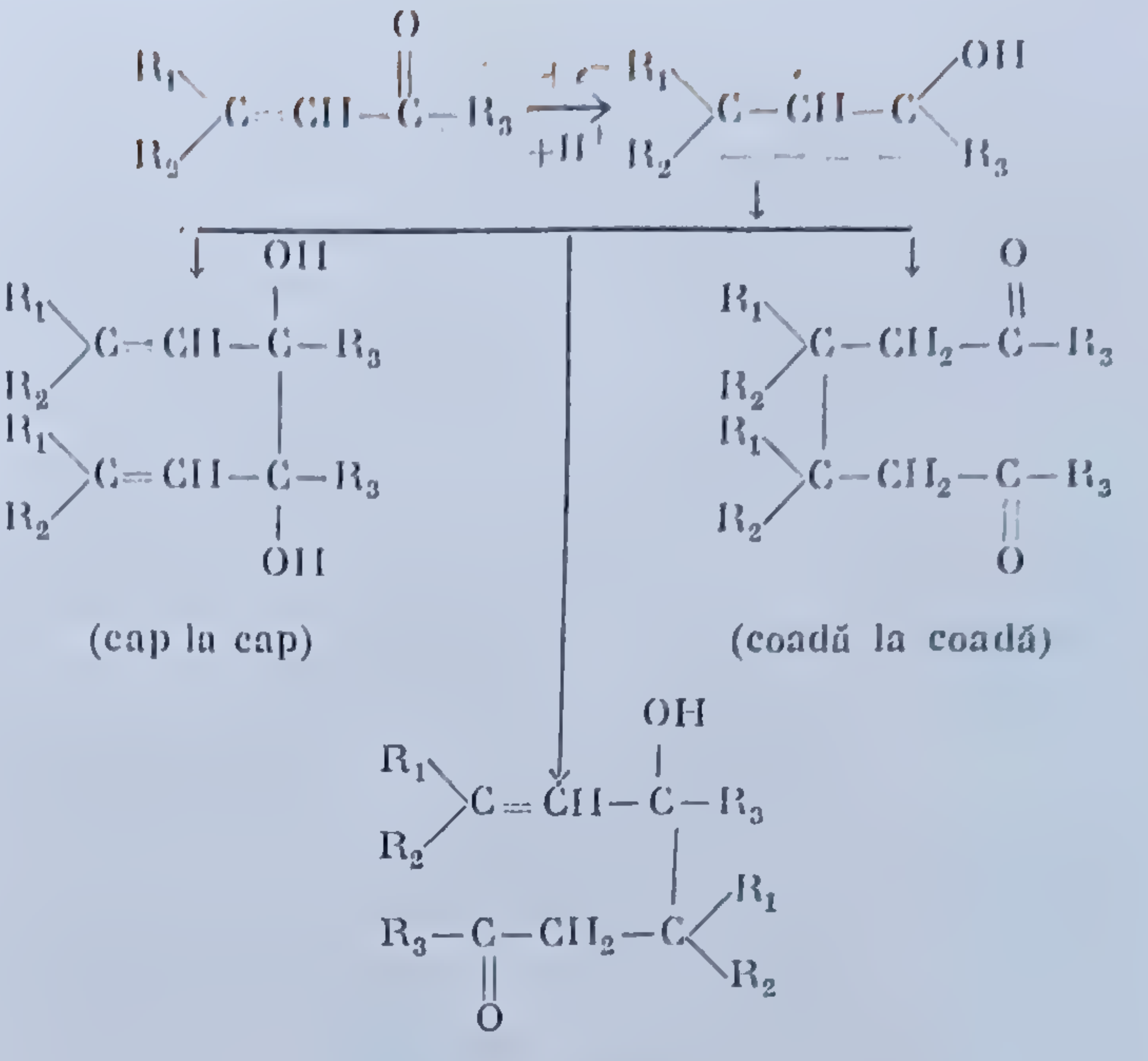
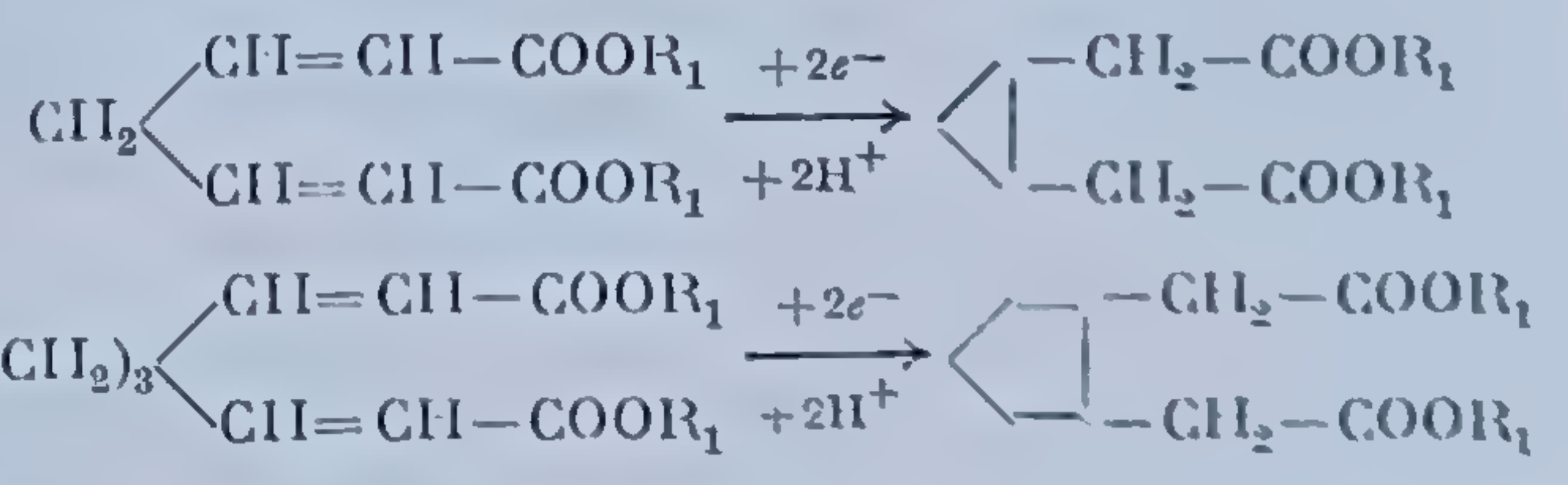


Fig. 1.

*Tabelul 1*

| Esterul | Randament (%) | |
|---|---|---|
| | (E) | (C) |
| Acrilat de etil | 85 | 52 |
| Maleat de dietil | 65 | 31 |
| Acrilamidă | 40 | 0 |

În unele reacții de electrohidrodimerizare a esterilor α,β-nesaturați se produce ciclizare intramoleculară:



**CUPRARE,** depunere electrolitică a unui strat de cupru pe alte metale. Datorită potențialului său standard normal pozitiv ($\overset{\circ}{\varepsilon}_{Cu^{2+}/0} = +0,337$ V/EHN), cuprul nu poate servi la protecția anticorosivă a oțelurilor; diferența de potențial dintre cupru și fier ($\overset{\circ}{\varepsilon}_{Fe^{2+}/0} = -0,44$ V/EHN) cauzează o accelerare a distrugerii corosive a fierului, prin pile locale, dacă acoperirea de cupru prezintă vreo discontinuitate. Cuprul este puțin stabil în aer, oxidîndu-se repede, mai cu seamă la cald. Sub acțiunea dioxidului de carbon și a clorurilor din aer, suprafața cuprului se acoperă cu un strat de carbonați bazici sau cloruri de cupru. Din acest motiv, cuprul nu se poate întrebuința nici pentru scopuri decorative. Acoperirile cu cupru se întrebuințează pentru scopuri galvanoplastice, la confecționarea circuitelor imprimate, pentru producerea clișeelor și fotogravurilor, la obținerea matrițelor pentru discurile de pick-up. Deseori straturile de cupru se aplică pentru a evita cementarea în industria construcțiilor de mașini; straturile au o grosime de 15...40 μm, iar după tratamentul termic se îndepărtează. Cuprul se utilizează ca strat intermediar la nichelarea și cromarea oțelurilor, în special în industria construcțiilor de mașini. Cu puține excepții, acesta se depune din electroliți cianurici. De multe ori pe suprafaţa oţelurilor se depune un strat subţire de cupru, din electroliţi cianurici, care apoi se îngroaşă, folosind electroliţi cu viteză de depunere mai mare din băi acide sau de pirofosfaţi. Există două tipuri principale de electroliţi pentru c.: electroliţi acizi şi electroliţi alcalini. Dintre electroliţii acizi, mai cunoscuţi, se menţionează cei pe bază de sulfat, de fluoroboraţi şi de fosfat de cupru. Ei se caracterizează prin simplitatea compoziţiei şi prin stabilitate. În anumite condiţii, ei permit folosirea unor densităţi de curent de pînă la 25—30 A/dm². Neajunsurile electroliţilor acizi sînt constituite de capacitatea mică de dispersie şi de structura mai rugoasă a depunerilor, în comparaţie cu cele obţinute din electroliţi cianurici. Băile alcaline au la bază cianuri, cianuri şi tartraţi, pirofosfaţi sau amine alifatice.

**Electroliţi acizi, pe bază de sulfat de cupru.** Băile de acest gen conţin în general: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 150—250 g/l; $H_2SO_4$ ($d = 1{,}84$): 40—120 g/l. Rolul acidului sulfuric constă în micşorarea rezistenţei ohmice a electrolitului, în micşorarea concentraţiei active a ionilor $Cu^{2+}$ care se depun, contribuind astfel la formarea unei structuri mai fine şi la evitarea hidrolizei sulfatului de cupru (II), care este însoţită de formarea unui precipitat afînat de protoxid de cupru. Acest electrolit este mai puţin sensibil la impurificare decît electroliţii de zincare şi nichelare, datorită potenţialului mai pozitiv al cuprului decît al zincului, fierului şi nichelului; impurităţi de ioni metalici străini pot fi prezente în concentraţii relativ mari, fără riscul unor depuneri indezirabile. Totuşi, unele impurităţi, cum sînt cele de As şi Sb, chiar în cantităţi extrem de mici (0,02g/l), pot avea o influenţă dăunătoare asupra procesului de depunere. Molibdenul, în cantitate de 20 mg/l, reduce suprapotenţialul catodic al $Cu^{2+}$, facilitînd obţinerea unor depuneri aspre; în prezenţa unui adaos de 2,0 mg/l de ioni $Cl^-$, acest efect dispare. Dacă este prezent ca impuritate, ionul $Pb^{2+}$ precipită în electrolit ca $PbSO_4$. Băile de c. lucioase sînt extrem de sensibile la conţinutul de clorură al electrolitului. În asemenea băi, concentraţia clorurii se menţine între 20 şi 60 mg/l (exprimat în NaCl); cînd concentraţia clorurii este prea mică, depunerile de cupru sînt aspre şi prezintă dungi închise la culoare, iar cînd concentraţia de clorură depăşeşte 100 mg/l, se obţin depuneri mate şi puterea de acoperire a electrolitului scade simţitor. Temperatura băilor de c. se menţine la 20...22°C. Băile care funcţionează cu densităţi de curent de 3—5 A/dm² şi agitare intensă trebuie să aibă următoarea compoziţie:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 250 g/l;

$H_2SO_4$: 75 g/l.

Compoziţia băii, care funcţionează fără agitare şi cu densităţi de curent de 1—2 A/dm² este:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 200 g/l;

$H_2SO_4$: 50 g/l.

Depunerile lucioase necesită densităţi de curent cuprinse între 3 şi 7 A/dm², la temperatura de 20°C.

*Adaosuri de luciu.* Adaosurile de luciu folosite (gelatină, melasă, compuşi aromatici sulfonaţi etc.) contribuie la formarea unor cristale mici, fără o orientare preferenţială a texturii, în urma adsorbţiei în zonele de creştere a cristalelor. Substanţele nivelante influenţează de asemenea structura cristalină a depunerii, fără a se fixa adsorbtiv la suprafaţa metalului. La unele dintre ele, cum ar fi tioureea, interacţiunea este de natură chimică, soldată cu formarea unui film foarte subţire de sulfură de cupru; aceasta explică şi prezenţa sulfului în straturile de cupru obţinute din asemenea soluţii. Se presupune că tioureea se descompune pe catod, formînd hidrogen sulfurat şi cianură de amoniu. Ca adaosuri de luciu şi de nivelare se utilizează, în prezent, următoarele substanţe organice: acetil-, alil-, feniltiouree şi alţi derivaţi ai tioureei, tiouree, piridină sau derivaţii ei cu 0,005—0,5 g/l amidă poliacrilică, derivaţi ai tioureei cu acizi sulfonici, difenilguanidină sau alţi derivaţi ai tioureei cu hexametilentetramină, tiouree cu xantină, alcooli nesaturaţi, acizi sulfonici substituiţi cu halogenuri sau cianuri, produşii de condensare ai tioureei şi formaldehidei cu amine terţiare. Tabelul 1 conţine cîteva reţete pentru c. lucioasă din băi pe bază de sulfat. Compoziţia de bază în toate cazurile este cea prezentată anterior; regimul de lucru este cel obişnuit.

*Tabelul 1*

**Adaosuri de luciu pentru cuprarea acidă lucioasă**

| Denumirea substanţelor | Concentraţia | Observaţii |
|---|---|---|
| Acetiltiouree<br>Polietilenimină sau *N*-etil-polietilenimină | 0,015 g/l<br>0,0025 g/l | Depuneri foarte lucioase |
| Sarea de sodiu a disulfonpropan disulfurii<br>Albastru de metilen<br>Polipropilenglicol (masă moleculară 500—600) amestecat cu un colorant antrachinonic | 0,005—0,05 g/l<br>0,006—0,06 g/l<br>0,002—0,012 g/l | Depuneri foarte lucioase |
| Polietilenglicol<br>Sarea de sodiu a acidului 3-mercaptopropan-1-sulfonic<br>*N*-polivinilpirolidonă sau *N*-polivinilamină | 0,1 g/l<br>0,03 g/l<br>0,005 g/l<br>0,01 g/l | Depuneri lucioase |
| Acid 2,6-2,7-naftalin-disulfonic<br>Tiouree | 0,5 g/l<br>0,005 g/l | Pendularea barelor catodice; răcirea electrolitului |

*Anozi.* Pentru anozii folosiţi în electroliţii acizi, nu se impun condiţii speciale. Anozii laminaţi sînt mai indicaţi decît cei obţinuţi prin turnare sau pe cale electrolitică. Anozii de cupru folosiţi la c. lucioasă trebuie să conţină fosfor, în cantităţi mici (0,02...0,03%), ceea ce ajută la dizolvarea uniformă a cuprului şi la diminuarea nămolului anodic. De obicei, anozii se învelesc în saci anodici de masă plastică, pentru evitarea impurificării electrolitului cu nămolul anodic.

*Defectele la electroliţi pe bază de sulfaţi şi modul lor de înlăturare.* Tabelul 2 prezintă principalele defecte apărute la c. şi modul lor de înlăturare.

**C. directă a oţelului.** Depunerea lucioasă a cuprului direct pe oţel se poate obţine dintr-un electrolit, care, pe lîngă tiouree, conţine şi o substanţă tensioactivă ce se adsoarbe pe suprafaţa metalică. Compoziţia electrolitului este următoarea:

a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 200 g/l;

$H_2SO_4$: 100 g/l;

Tribenzilamină: 0,1 g/l

Tiouree: 0,005 g/l

Temperatura 25...30°C;
Densitate de curent
1—3 A/dm²; — fără pendularea barelor catodice
2—3 A/dm²; — cu pendularea barelor catodice
5—10 A/dm².

*Tabelul 2*

**Defectele băilor de cuprare acidă și remedierea acestora**

| Defecțiunea | Cauza | Remedierea |
|---|---|---|
| Depuneri rugoase, aspre | Impurități mecanice în electrolit | Filtrare, folosirea sacilor anodici |
| Depuneri dure, casante | Impurități organice | Oxidarea lor cu $KMnO_4$ și $H_2O_2$, la temperaturi de peste 50°C |
| Depuneri cu dungi | Electrolitul este prea rece | Încălzirea electrolitului la 30...35°C |
| Depuneri pulverulente | Precuprare de slabă calitate | Depunerea unui strat mai gros la precuprare |
| Depuneri moi | Temperatura electrolitului este prea ridicată | Răcirea electrolitului |
| Depunere cafenie pe anozi | Valoarea *p*H-ului este prea ridicată | Conținutul de $H_2SO_4$ se mărește la 40...60 g/l |
| Putere de pătrundere slabă | a) Distanța între anozi este prea mică<br>b) *p*H ridicat | a) Mărirea distanței<br>b) Adaos de $H_2SO_4$ |
| Formarea dendritelor pe margini și vîrfuri | a) Densitatea de curent este mare<br>b) Distanța între anozi este prea mică | a) Scăderea densității<br>b) Mărirea distanței |
| Depuneri poroase | Electrolitul conține fier | Precipitarea fierului cu sodă și filtrarea electrolitului |
| Diferențe de potențial ridicate | a) Sîrmele utilizate pentru suspendarea pieselor sînt prea subțiri<br>b) Pe anozi se cristalizează electrolitul<br>c) *p*H ridicat | a) Mărirea diametrului sîrmelor<br>b) Încălzirea electrolitului peste noapte<br>c) Adaos de $H_2SO_4$ |
| Depunere lentă | a) Suprafața anodică mică<br>b) Contactul anozilor este insuficient | a) Mărirea suprafeței anodice<br>b) Curățarea barelor anodice |
| Depuneri cu dungi mate | Conținut prea mare de clorură în electrolit | a) Precipitarea $Cl^-$ cu $Ag_2SO_4$<br>b) Diluarea și corectarea electrolitului<br>c) Folosirea apei distilate la prepararea electrolitului |

Alți doi electroliți

| | | |
|---|---|---|
| b) | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 0,5 N; |
| | Citrat de sodiu | 1 M; |
| | Temperatura | 40...50°C; |
| | Densitatea de curent | 0,3—0,8 A/dm$^2$; |
| | *p*H | 4,0—5,0. |
| c) | $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 80—100 g/l; |
| | Acid dietilen-triaminopentaacetic | 380—400 g/l; |
| | NaOH | 80—100 g/l; |
| | Temperatura | 18...20°C; |
| | Densitatea de curent | 1—3 A/dm$^2$; |
| | *p*H | 6,0—6,5. |

**Electroliți cu conținut scăzut de metal.** În industria electrotehnică și în electronică sînt întrebuințate straturi de cupru foarte uniforme și cu suprafețe netede, care de multe ori îndeplinesc și sarcini funcționale. Pentru acest scop, în ultimii ani se întrebuințează electroliți pe bază de sulfați, cu un conținut scăzut de metal, avînd o putere de dispersie foarte bună; electrolitul nu conține substanțe complexogene și are următoarea compoziție

| | |
|---|---|
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; | 30 g/l; |
| $H_2SO_4$ ($d$ = 1,84); | 50—200 g/l; |
| $(NH_4)_2SO_4$; | 20—100 g/l. |

Pentru îmbunătățirea calității depunerilor și pentru mărirea conductanței electrolitului, în baie se adaugă eter etilenglicolic (0,4—7 g/l). Electrolitul lucrează la temperatura camerei, cu densități de curent cuprinse între 2 și 10 A/dm$^2$.

**Electroliți pe bază de fluoroborați.** Deoarece conținutul de cupru în electroliții cu fluoroborați este de două ori mai mare decît în băile pe bază de sulfați, este posibilă aplicarea unor densități de curent mult mai mari; aceste băi se întrebuințează, mai ales, în scopuri galvanoplastice (tabelul 3). Acidul boric evită descompunerea fluoroboratului de cupru și contribuie la menținerea *p*H-ului la o anumită valoare; depășirea valorii de 1,7 deteriorează depunerile, care devin aspre și întunecate. Băile funcționează la 30...40°C și den-

*Tabelul 3*

**Compoziția băilor ce conțin fluoroborați de cupru**

| Denumirea substanței | Concentrația electroliților, g/l | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| $Cu(BF_4)_2$ | 220 | 440 | 450 |
| $HBF_4$ | 15 | 30 | 30 |
| $H_3BO_3$ | 15 | 30 | — |
| *p*H | 1,2—1,7 | 0,2—0,6 | sub 0,8 |

sităţile de curent pot atinge 30—40 A/dm², dacă se recurge la agitare. Din băile cu fluoroborat se obţin depuneri netede, cu o granulaţie fină, dar pentru obţinerea unor depuneri lucioase se recomandă folosirea următoarelor substanţe: gelatină, clei de tîmplărie, dimetilanilină, acid sulfosalicilic, hidroxilamină, triizopropanolamină, trietanolamină, *N*(tetrahidropiran-2-il)-nicotinamidă, *N*(tetrahidropiran-2-il)-N′-(3-sulfopropil)acetamidă, *N*(tetrahidropiran-2)—*N*-(3-sulfopropil)-*N*′-acetiltiouree, în cantităţi de $1{,}5\cdot10^{-3}$ mol/l. Dintre impurităţi, ionul $Pb^{2+}$ este cel mai dăunător, deoarece cauzează depuneri foarte aspre. Se îndepărtează prin adăugarea unei cantităţi mici de acid sulfuric, cînd precipită sub formă de $PbSO_4$. Impurităţile organice se îndepărtează prin tratarea soluţiei cu cărbune activ.

**Electroliţi pe bază de acid fosforic.** Depunerile obţinute dintr-un astfel de electrolit sînt extrem de lucioase, pînă la o grosime mare a depunerii. Electrolitul lucrează la temperatura de 30°C, valoarea *p*H-ului fiind de 0,5. Limita densităţilor de curent, la care se pot obţine depuneri lucioase, este de 1,5—5,5 A/dm², iar randamentele de curent catodic şi anodic sînt practic de 100%. Oţelul, fonta, zincul şi aluminiul se acoperă mai întîi cu un strat de cupru obţinut din electroliţi cianurici. Compoziţia unei băi ce conţine $H_3PO_4$ este următoarea:

| | | |
|---|---|---|
| CuO: | 95 g/l; | Temperatura: 30°C; |
| $CuCO_3$: | 130 g/l; | Densitatea de curent: 1,5—5,5 A/dm²; |
| $H_2SO_4$: | 38 g/l; | *p*H 0,5. |
| $H_3PO_4$ ($d = 1{,}7$): | 600 g/l; | |
| Gelatină: | 0,05 g/l; | |
| Aliltiouree: | 0,2 g/l. | |

**Electroliţi alcalini. Electroliţi cianurici.** Băile cianurice au o mare importanţă practică, deoarece depunerile obţinute în ele au o putere de acoperire pronunţată, au o aderenţă excepţională pe metale şi sînt constituite din cristale foarte fine. Puterea de pătrundere a electroliţilor cianurici este mult mai bună decît a electroliţilor acizi obişnuiţi. Se deosebesc trei tipuri de băi cianurice la c., după cum conţinutul de cupru este scăzut (I), baia conţine sare Seignette (II), sau conţinutul de cupru este ridicat, cînd randamentele sînt mari şi se pot aplica densităţi de curent într-un domeniu larg (III). Depunerile de cupru obţinute fără întreruperea curentului în timpul electrolizei au o structură columnară, iar cele depuse cu utilizarea inversării periodice de curent constau dintr-un amestec de structuri lamelare şi columnare; în acelaşi timp se constată şi o oarecare nivelare. Raportul dintre concentraţia ionilor $Cu^{2+}$ şi concentraţia de cianură liberă trebuie să se situeze între limite bine stabilite. Dacă acest raport este prea mare (cianură liberă prea puţină), există pericolul cementării cuprului pe suprafaţa metalului de bază; dimpotrivă, dacă raportul este prea mic, nu are loc depunerea cuprului. Randamentul creşte cu concentraţia de cupru şi scade cu concentraţia de cianură în electrolit (fig. 1). Concentraţia hidroxidului de potasiu nu are influenţă vizibilă asupra randamentului de curent. Mărirea concentraţiei de hidroxid de potasiu îmbunătăţeşte puterea de dispersie. Agenţii complexogeni (sare Seignette ş.a.) contribuie la dizolvarea uniformă a anozilor şi la fixarea fierului şi a cuprului divalent, fără a influenţa randamentul de curent şi fără îmbunătăţirea vizibilă a puterii de dispersie. În schimb temperatura are influenţă primordială asupra randamentului de curent; de exemplu, la 25°C el este de numai 40%, pe cînd la 60°C creşte la 87%. Puterea de pătrundere şi randamentul sînt îmbunătăţite prin ridicarea temperaturii (fig. 2). Efectul densităţii de curent asupra randamentului catodic şi a puterii de dispersie este similar cu cel observat la electroliţii de zincare cianurică; la densităţi de curent ridicate, atît randamentul de curent cît şi puterea de pătrundere scad (fig. 3). Pendularea barelor catodice influenţează randamentul de curent.

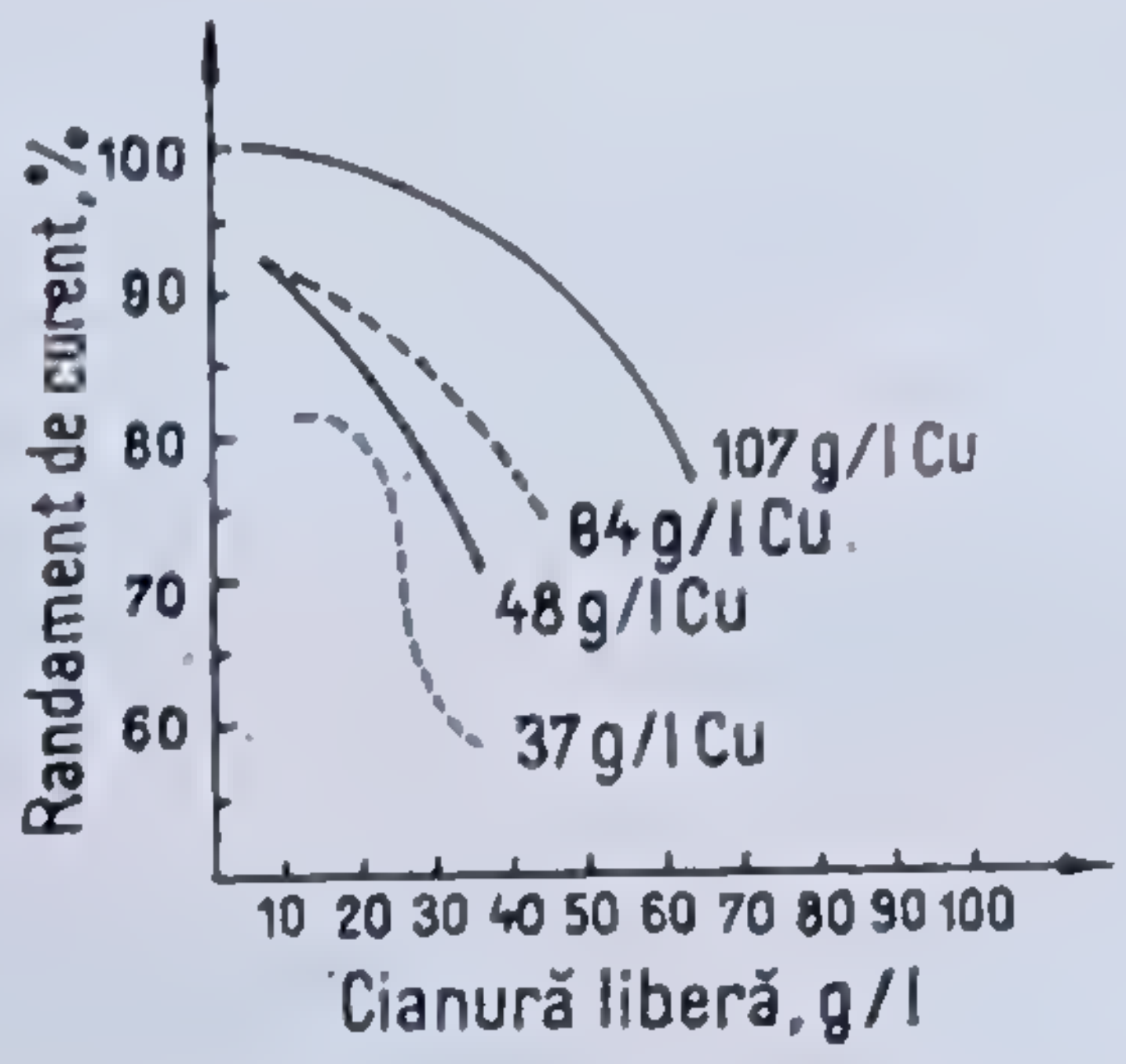


Fig. 1. Variaţia randamentului catodic de curent la diferite raporturi ale conţinutului de cupru şi cianură liberă (Temperatura: 65°C, densitatea de curent: 3,3 A/dm², KOH 15 g/l, fără agitare).

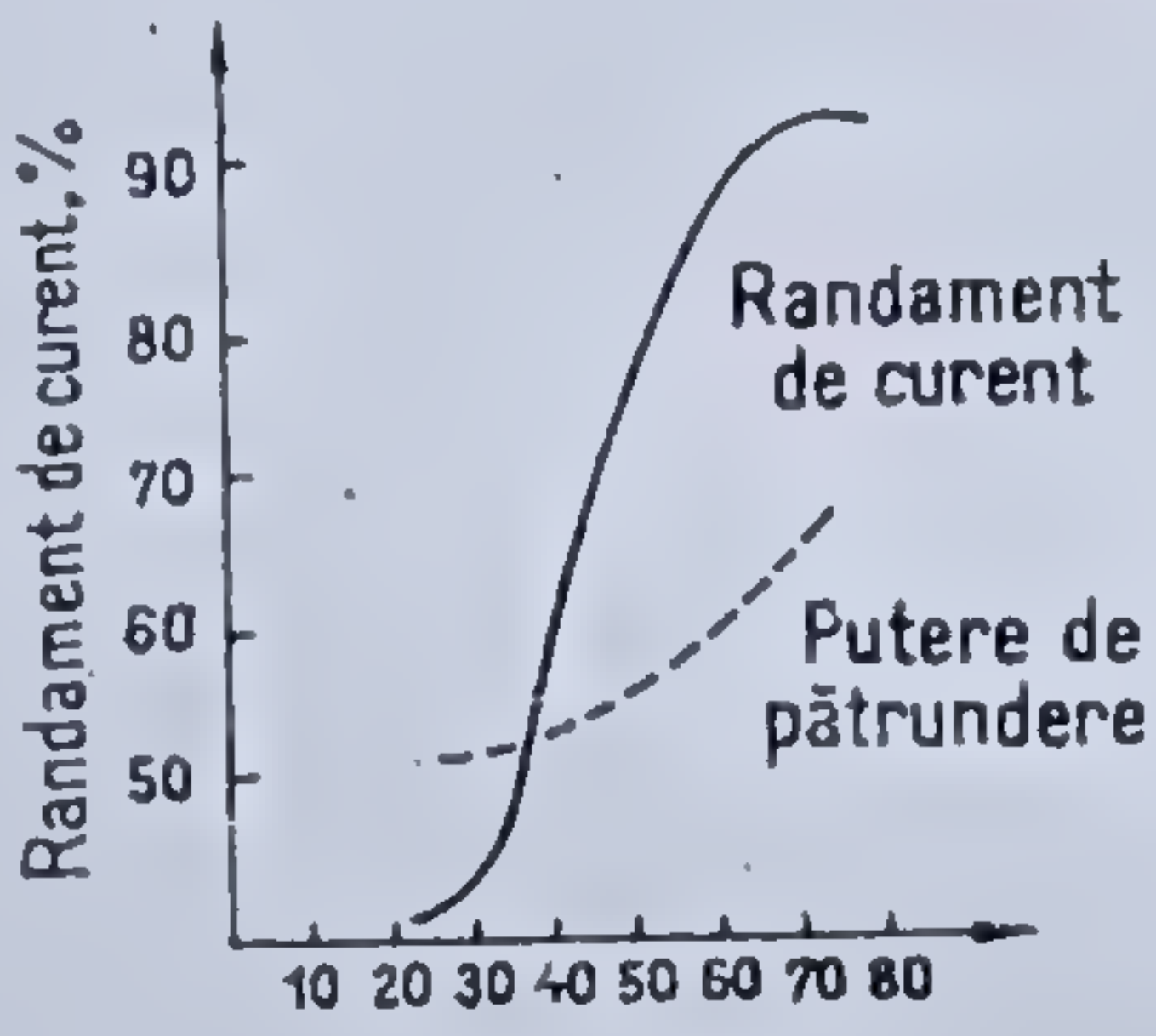


Fig. 2. Influenţa temperaturii asupra randamentului de curent şi a puterii de pătrundere. (Cu 38 g/l, KCN liberă 12 g/l, KOH 15 g/l, densitatea de curent: 3 A/dm² şi 1 A/dm² pentru puterea de pătrundere).

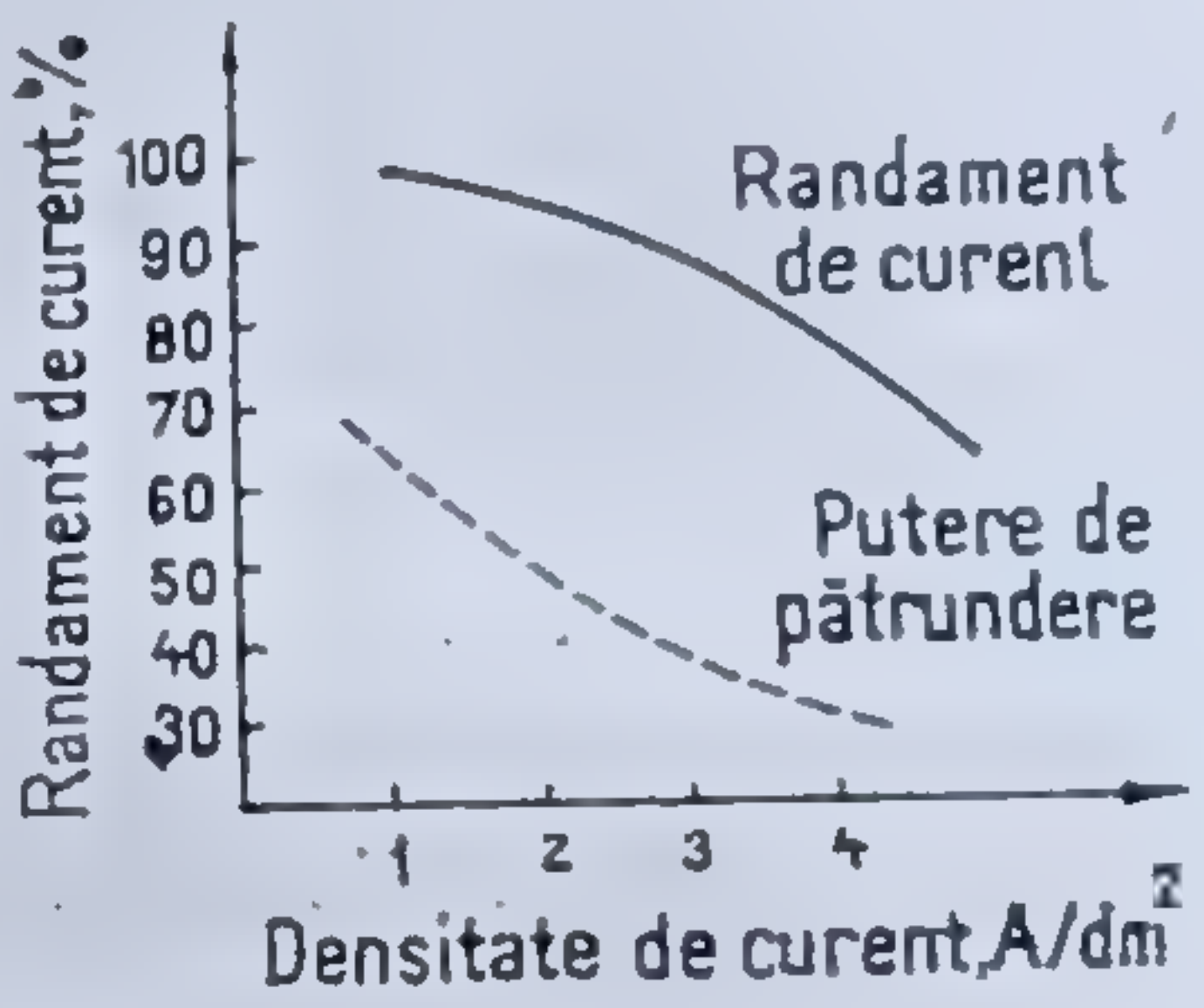


Fig. 3. Influenţa densităţii de curent asupra randamentului de curent şi a puterii de dispersie (aceleaşi condiţii de electroliză ca în fig. 2).

**Electroliţi cu randament mare şi cu depuneri lucioase.** Aceste tipuri de băi sînt caracterizate prin:

— conţinut ridicat de metal (40—80 g/l Cu);
— conţinut scăzut de „cianură liberă" (3—10 g/l);
— *p*H-uri ridicate (12,0—13,0);
— posibilitatea utilizării adaosurilor de luciu anorganice şi organice, precum şi a substanţelor tensioactive;
— temperatură ridicată (60...80°C);
— agitarea electrolitului sau pendularea barelor catodice;
— utilizarea densităţilor de curent ridicate (2—8 A/dm²);
— filtrarea şi circulaţia continuă a electrolitului;
— posibilitatea inversării periodice a sensului curentului.

În continuare se prezintă două băi tipice şi regimurile de lucru aferente:

| | | | |
|---|---|---|---|
| a) | CuCN: | 270 g/l; | Temperatura: 70°C; |
| | NaCN liberă: | 10 g/l; | Densitatea de curent: 1—4 A/dm²; |
| | KCNS: | 10 g/l; | |
| | $Na_2SO_3$: | 5 g/l; | |
| | NaOH: | 5 g/l; | |

1,4-butindiol sau alcool propargilic 1 g/l.

| | | | |
|---|---|---|---|
| b) | CuCN: | 85 g/l; | Temperatura: 50±1°C; |
| | KCN: | 140 g/l; | Densitatea de curent: 0,5—3,5 A/dm²; |
| | KCNS: | 5—10 g/l; | Randamentul de curent: 95—97%; |
| | KOH: | 10—15 g/l; | Pendularea barelor catodice. |

1-aminobenzen-4-sulfon-amido-2-tiazol: 5—10 g/l;
Umectant pe bază de alcooli graşi $C_{12-14}$ polietoxilaţi: 4—5 g/l;

Schimbarea polarității, respectînd timpii: $t_c/t_a$ = 15 s/1 s;
Viteza de depunere: 10—12 μm/15 min.

Alcalinitatea ridicată influențează favorabil conductivitatea și puterea de dispersie ale electrolitului. Datorită *p*H-ului mare și a temperaturii ridicate, disociația complexului cuprocianuric este favorizată și, în prezență de fier, oțel sau zinc, se produce precipitarea instantanee a unui strat subțire de cupru spongios, responsabil, la o cuprare ulterioară, pentru o aderență foarte slabă a stratului de cupru, eventual, pentru formarea de bășici. De aceea piesele din oțel, fier sau zinc se vor precupra înaintea introducerii lor în electroliții puternic alcalini. Un conținut prea ridicat de carbonat diminuează densitatea de curent utilizată. În acest caz, carbonatul trebuie îndepărtat prin răcire sau precipitare chimică cu lapte de var, hidroxid de bariu sau cianură de bariu (eventual prin utilizarea schimbătorilor de ioni). Dacă densitățile de curent sînt prea ridicate (pînă la 8 A/dm²), depunerile de cupru prezintă deseori bășici sau pori. Fenomenul se poate înlătura prin folosirea substanțelor tensioactive. Utilizarea substanțelor tensioactive poate genera apariția unor pete pe suprafața metalului, din cauza unei degresări insuficiente; de aceea, înaintea c. lucioase, piesele se degresează foarte bine.

*Inversarea periodică a sensului curentului.* Electroliza cu inversarea periodică a sensului curentului se realizează inversînd curentul de electroliză la intervale de timp bine determinate. Depunerile de cupru devin mai netede și fine, cu o concomitentă nivelare a suprafeței. În timpul fazei anodice are loc redizolvarea parțială a stratului depus; aceasta se compensează prin aplicarea unei densități de curent superioare în timpul fazei catodice. Băile în care se poate aplica inversarea periodică a curentului au un conținut de cupru metalic de peste 60 g/l, și anume:

$K_2Cu(CN)_3$: 200—240 g/l;
$NH_4CNS$: 10—15 g/l;
KOH: 30 g/l;
Sare Seignette: 8—15 g/l;
$Na_2SO_3$: 5 g/l.

Temperatura: 55...65°C;
Densitatea de curent: 2—5 A/dm²;
$t_c/t_a$ = 25—35 s/5—7 s.

Pentru îmbunătățirea calității depunerii, electrolitului 1 se adaugă o soluție de silicat de sodiu (0,15...0,17 g/l).

*Electroliza cu întreruperi de curent.* Analog cu inversarea periodică a curentului, întreruperile de curent conduc la mărirea randamentului catodic și la îmbunătățirea calității depunerilor. La întrebuințarea unui ciclu de 8 s circuit închis — 2 s întrerupere de curent, se poate mări densitatea maximă de curent de la 2 A/dm² la 4 A/dm², fără ca depunerile să se „ardă" la margini și proeminențe; se obține astfel scurtarea duratei galvanizării cu cca 40%.

*Impurități, defectele apărute și modul lor de înlăturare.* Impuritățile cele mai frecvente, precum și calea înlăturării lor sînt redate în tabelul 4.

Defectele apărute în timpul c., precum și modul lor de înlăturare sînt prezentate în tabelul 5.

*Tabelul 4*

**Impuritățile în băile de cuprare cianurică și modul de îndepărtare a acestora**

| Impuritate | Cauza apariției | Modul de îndepărtare |
|---|---|---|
| Praf, oxizi | Oxizii ajung în electrolit dacă pregătirea pieselor nu a fost corespunzătoare. Conținutul de praf al aerului impurifică baia | Filtrarea electrolitului |
| Impurități organice, ulei, săpun | Degresarea și spălarea pieselor nu s-a făcut cu grijă | Filtrarea electrolitului prin cărbune activ |
| Plumb, zinc | Dizolvarea aliajelor de Pb—Sn sau Zn în electrolit | a) Prelucrarea electrolitului cu o densitate de curent de 0,2 A/dm²<br>b) Adaos de $Na_2S$ și filtrarea electrolitului; în prealabil, conținutul de cianură liberă din electrolit se mărește la 20 g/l |
| Crom (VI) | Dispozitivele nu au fost bine spălate după cromarea pieselor | a) Adaos de $Na_2S_2O_5$, pînă la 6 g/l; hidroxidul de crom precipitat se îndepărtează prin filtrare<br>b) Dacă electrolitul conține adaosuri de luciu sensibile față de sulf, se adaugă sol. de $SnSO_4$ + KOH, sau EDTA |
| Crom (III) | Dacă cromul trivalent nu se poate îndepărta ca hidroxid, acesta se oxidează la anod, formînd din nou crom hexavalent (cromat) | Adaos de alizarină (1,2-dihidroxiantrachinonă) |
| Silicați în exces | Conținuți uneori în electrolit | Se îndepărtează cu aluminat de sodiu sau var stins |
| Carbonați | Formarea lor este cauzată de descompunerea cianurilor și prezența $CO_2$ din aer | Se îndepărtează prin răcirea electrolitului, precipitare chimică sau prin schimbători de ioni |

*Tabelul 5*

**Defectele la cuprarea cianurică şi remedierea acestora**

| Defecţiunea | Cauza | Remedierea |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
| Anozii nu se dizolvă | a) Temperatura electrolitului este prea scăzută<br>b) Conţinut scăzut de cianură<br>c) Valoarea $p$H-ului este prea scăzută<br>d) Conţinut ridicat de carbonat (peste 60 g/l) | a) Încălzirea electrolitului la 25...30°C<br>b) Adaos de cianură alcalină<br>c) Corectarea $p$H-ului la 11,5 cu $NaHSO_3$<br>d) Îndepărtarea lui cu metodele anterior enumerate |
| Anozii se înnegresc | Electrolitul conţine argint | Prelucrarea electrolitului cu catozi din tablă, la densităţi scăzute de curent, timp mai îndelungat |
| Anodul are o culoare cenuşie-verzuie | a) Densitatea anodică de curent prea mare<br>b) Conţinut scăzut de cianură<br>c) Electrolitul conţine prea multe săruri conductibile<br>d) Densitate catodică de curent prea mare<br>e) Valoarea $p$H-ului este prea scăzută | a) Mărirea suprafeţei anodice<br>b) Adaos de cianură alcalină<br>c) Diluarea electrolitului, adaos de CuCN<br>d) Reducerea densităţii de curent<br>e) Adaos de cianură alcalină |
| Culoarea electrolitului este verde sau albastră | Conţinut scăzut de cianură | Adaos de cianură alcalină |
| Degajare mare de hidrogen în timpul electrolizei | a) Conţinut ridicat de cianură<br>b) Densitatea catodică de curent prea mare | a) Adaos de CuCN<br>b) Mărirea suprafeţei catodice sau reducerea densităţii de curent |
| Depunere albă pe anozi. Tensiunea se măreşte în timpul lucrului, depunerile se exfoliază | a) Densitatea anodică de curent prea mare<br>b) Degresare insuficientă<br>c) Temperatura electrolitului este prea scăzută | a) Mărirea suprafeţei anodice<br>b) Degresare îngrijită şi decapare<br>c) Încălzirea electrolitului la 25...30°C |
| Depunerile prezintă urme de oxidări, sau se formează săruri pe suprafaţă | a) Metalul de bază a fost poros<br>b) Apele de spălare au fost impurificate | a) După spălare în apă rece, piesele se scufundă în soluţie de acid tartric (4—10 g/l)<br>b) Spălare în apă curată |
| Depunerile sînt foarte subţiri, sau nu se formează deloc; baia „fierbe” | a) Conţinut ridicat de cianură<br>b) Conţinut scăzut de metal | a) Adaos de CuCN<br>b) Adaos de CuCN |
| Depunerile prezintă pete, dungi, proeminenţe în formă de dungi | a) $p$H-ul este prea scăzut<br>b) Distanţa dintre anozi şi catozi (piese) este prea mică | a) Adaos de hidroxizi alcalini pînă la un $pH = 11,5$<br>b) Mărirea distanţei dintre electrozi |
| Depuneri cu băşici | a) Valoarea $p$H-ului este prea scăzută<br>b) Conţinut ridicat de cianură<br>c) Temperatura electrolitului este prea scăzută<br>d) Metalul de bază pasiv | a) Adaos de hidroxid alcalin pînă la un $pH = 11,5$<br>b) Adaos de CuCN<br>c) Încălzirea electrolitului la 25...30°C<br>d) Decapare în $HNO_3$ 1 :3 |
| Depuneri dure şi dendritice | Densitate catodică de curent prea mare | Reducerea densităţii de curent |
| Depuneri poroase | Conţinut ridicat de carbonat | Îndepărtarea carbonatului cu metodele amintite |
| Depuneri aspre | a) Electrolitul este impurificat<br>b) Conţinut scăzut de cianură | a) Filtrare, utilizarea sacilor anodici<br>b) Adaos de cianură alcalină; cianura liberă este 70 % din conţinutul de cupru |

*Tabelul 6 (continuare)*

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| Depuneri de culoare roșie-cafenie | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Conținut prea mare de carbonat<br>c) Prea mult $Na_2S_2O_3$ | a) Adaos de cianură alcalină<br>b) Îndepărtarea carbonatului cu metodele amintite<br>c) Adaos de CuCN, prelucrarea băii |
| Băi cianurice cu randament mare | | |
| Depuneri mate | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Ciclu necorespunzător la inversarea periodică a curentului<br>c) Densitate scăzută de curent<br>d) Temperatură scăzută<br>e) *p*H-ul prea scăzut<br>f) Adaosurile de luciu s-au consumat | a) Adaos de cianuri alcaline<br>b) Modificarea ciclului; în general 15 s catodic, 1—3 s anodic<br>c) Ridicarea densității de curent la 2—4 A/dm²<br>d) Încălzirea electrolitului la 55...80°C<br>e) Adaos de hidroxid alcalin<br>f) Corectarea electrolitului cu adaosuri de luciu |
| Depuneri pătate | a) Degresare insuficientă<br>b) Lipsa substanțelor tensioactive | a) Degresare corespunzătoare și decapare<br>b) Adaos de substanțe tensioactive |
| Depuneri aspre | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Impurități în suspensie | a) Adaos de cianuri alcaline<br>b) Filtrare continuă |
| Depuneri dure | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Densitate ridicată de curent | a) Adaos de cianuri alcaline<br>b) Reducerea densității de curent |
| Depuneri cu bășici și pori pe metale de bază aliate (zamac) | a) Degresare necorespunzătoare<br>b) Electrolitul atacă metalul de bază | a) Utilizarea unor electroliți de degresare avînd *p*H scăzut: 9,5—10,5<br>b) Precuprare într-un electrolit obișnuit de cuprare |

**Electroliți pe bază de pirofosfați.** Acest tip de electrolit se întrebuințează pentru obținerea unor depuneri decorative de cupru pe zamac, oțel și aliaje de aluminiu. Se folosește și pentru confecționarea circuitelor imprimate și pentru c. sîrmelor. Viteza de depunere a cuprului din acest electrolit se situează între aceea a băilor cu sulfat și a celor cu cianuri. În electrolit, cuprul este prezent sub forma anionului complex $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$, și se adaugă în electrolit sub formă de pirofosfat de potasiu hexahidrat: $K_6Cu(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$; pirofosfatul trebuie să fie în exces față de raportul stoechiometric. În practică se recomandă ca acest raport să fie 7—8 pirofosfat la 1 cupru. Electroliții preparați pe bază de săruri de sodiu sînt mai puțin utilizați, datorită conductibilității lor mai reduse. În multe băi, sînt folosite, ca adaosuri, amoniac, oxalați sau citrați, care influențează în mod favorabil dizolvarea anozilor. Oxalații și citrații au și un efect tampon, pentru menținerea constantă a *p*H-ului. Deseori se introduc în compoziția băilor și azotați. În tabelul 6 sînt prezentate

*Tabelul 6*

**Compoziția unor electroliți de cuprare pe bază de pirofosfat (g/l)**

| Denumirea substanțelor | Denumirea electroliților | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I<br>Static | II<br>Static | III<br>Tambur | IV<br>Precuprare | V<br>Static |
| $Cu_2P_2O_7 \cdot H_2O$ | 57—105 | 85—105 | 70 | 14 | |
| $Na_6Cu(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ | — | — | — | — | 180 |
| $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ | 150—250 | 300—375 | 220 | 120 | — |
| $Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ | — | — | — | — | 14 |
| $Na_2HPO_4$ | — | — | — | — | 30—50 |
| $NH_4OH$ 25% | 0,9—2,5 | 0,9—2,0 | 2 | — | — |
| Oxalat de K | 15—30 | — | — | 10 | — |
| Citrat de K | — | — | 10 | — | — |
| $KNO_3$ | 8—10 | — | 16 | — | — |
| Condiții de lucru: | | | | | |
| *p*H | 8,2—8,8 | 8,6—8,9 | 7,5 | 8,5—9,0 | 9,3 |
| Temperatura, °C | 50...60 | 55 | 55 | 20 | 60 |
| Densitatea de curent, A/dm² | 1—5,5 | 2,2—4,3 | 1—5 | 0,5—1 | 1—6 |
| Raportul $P_2O_7$/Cu | 7,0—8,0/1 | 6,4—7,0/1 | — | 14/1 | — |
| Randamentul de curent, % | — | 100 | — | — | — |

*Tabelul 5 (continuare)*

| 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|
| Depuneri de culoare roșie-cafenie | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Conținut prea mare de carbonat<br>c) Prea mult $Na_2S_2O_3$ | a) Adaos de cianură alcalină<br>b) Îndepărtarea carbonatului cu metodele amintite<br>c) Adaos de CuCN, prelucrarea băii |
| Băi metoase cu randament mare | | |
| Depuneri mate | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Ciclu necorespunzător la inversarea periodică a curentului<br>c) Densitate scăzută de curent<br>d) Temperatură scăzută<br>e) *p*H-ul prea scăzut<br>f) Adaosurile de luciu s-au consumat | a) Adaos de cianuri alcaline<br>b) Modificarea ciclului; în general 15 s catodic, 1—3 s anodic<br>c) Ridicarea densității de curent la 2—4 A/dm$^2$<br>d) Încălzirea electrolitului la 55...80°C<br>e) Adaos de hidroxid alcalin<br>f) Corectarea electrolitului cu adaosuri de luciu |
| Depuneri pătate | a) Degresare insuficientă<br>b) Lipsa substanțelor tensioactive | a) Degresare corespunzătoare și decapare<br>b) Adaos de substanțe tensioactive |
| Depuneri aspre | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Impurități în suspensie | a) Adaos de cianuri alcaline<br>b) Filtrare continuă |
| Depuneri dure | a) Conținut scăzut de cianură<br>b) Densitate ridicată de curent | a) Adaos de cianuri alcaline<br>b) Reducerea densității de curent |
| Depuneri cu bășici și pori pe metale de bază aliate (zamac) | a) Degresare necorespunzătoare<br>b) Electrolitul atacă metalul de bază | a) Utilizarea unor electroliți de degresare avînd *p*H scăzut: 9,5—10,5<br>b) Precuprare într-un electrolit obișnuit de cuprare |

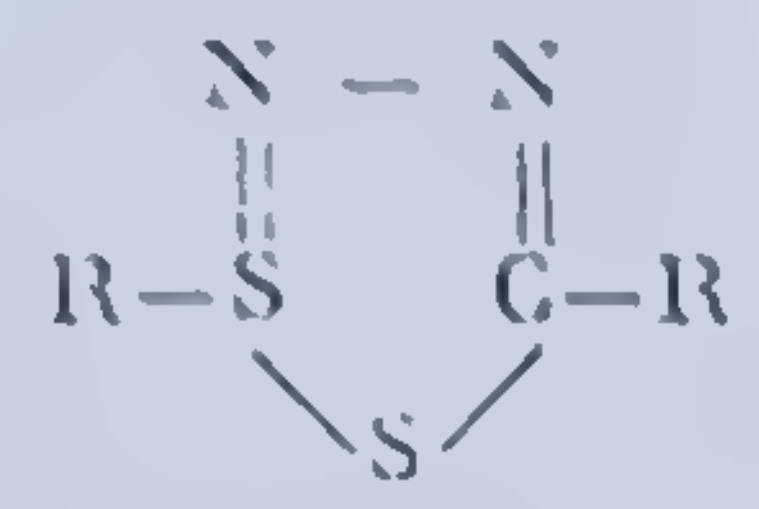
**Electroliți pe bază de pirofosfați.** Acest tip de electrolit se întrebuințează pentru obținerea unor depuneri decorative de cupru pe zamac, oțel și aliaje de aluminiu. Se folosește și pentru confecționarea circuitelor imprimate și pentru e. sîrmelor. Viteza de depunere a cuprului din acest electrolit se situează între aceea a băilor cu sulfat și a celor cu cianuri. În electrolit, cuprul este prezent sub forma anionului complex $Cu(P_2O_7)_2^{6-}$, și se adaugă în electrolit sub formă de pirofosfat de potasiu hexahidrat: $K_6Cu(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$; pirofosfatul trebuie să fie în exces față de raportul stoechiometric. În practică se recomandă ca acest raport să fie 7—8 pirofosfat la 1 cupru. Electroliții preparați pe bază de săruri de sodiu sînt mai puțin utilizați, datorită conductibilității lor mai reduse. În multe băi, sînt folosite, ca adaosuri, amoniac, oxalați sau citrați, care influențează în mod favorabil dizolvarea anozilor. Oxalații și citrații au și un efect tampon, pentru menținerea constantă a *p*H-ului. Deseori se introduc în compoziția băilor și azotați. În tabelul 6 sînt prezentate

*Tabelul 6*

**Compoziția unor electroliți de cuprare pe bază de pirofosfat (g/l)**

| Denumirea substanțelor | Denumirea electroliților | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | I<br>Static | II<br>Static | III<br>Tambur | IV<br>Precuprare | V<br>Static |
| $Cu_2P_2O_7 \cdot H_2O$ | 57—105 | 85—105 | 70 | 14 | |
| $Na_6Cu(P_2O_7)_2 \cdot 6H_2O$ | — | — | — | — | 180 |
| $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ | 150—250 | 300—375 | 220 | 120 | — |
| $Na_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ | — | — | — | — | 14 |
| $Na_2HPO_4$ | — | — | — | — | 30—50 |
| $NH_4OH$ 25% | 0,9—2,5 | 0,9—2,0 | 2 | — | — |
| Oxalat de K | 15—30 | — | — | 10 | — |
| Citrat de K | — | — | 10 | — | |
| $KNO_3$ | 8—10 | — | 10 | — | |
| Condiții de lucru: | | | | | |
| *p*H | 8,2—8,8 | 8,0—8,9 | 7,5 | 8,5—9,0 | 9,3 |
| Temperatura, °C | 50...60 | 55 | 55 | 20 | 60 |
| Densitatea de curent, A/dm$^2$ | 1—5,5 | 2,2—4,3 | 1—5 | 0,5—1 | 1—6 |
| Raportul $P_2O_7$/Cu | 7,0—8,0/1 | 6,4—7,0/1 | — | 14/1 | |
| Randamentul de curent, % | — | 100 | — | — | — |

cîteva băi pe bază de pirofosfat, și regimurile de lucru folosite. Valoarea *p*H-ului se corectează cu hidroxid alcalin (de sodiu sau de potasiu), respectiv acid pirofosforic. Ca agenți de luciu se folosesc în general substanțe organice și mai rar anorganice; de exemplu, un adaos de luciu poate avea următoarea formulă:



în care R este ori hidrogen, ori un atom metalic monovalent. Un alt tip de adaos de luciu se adaugă electrolitului următor:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 90 g/l; Temperatura: 30...50°C
$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$: 350 g/l;
Acid trioxiglutamic: 0,7 g/l;
$Na_2SeO_3$: 0,002 g/l;
*p*H: 8,5

Depunerile obținute sînt lucioase și uniforme într-un interval larg al densităților de curent. Uneori, în electroliți se adaugă carbonat de plumb, în cantitate de 0,2—0,3 g/l sau clorură de amoniu în cantitate de 20—30 g/l, pentru a putea utiliza densități de curent de pînă la 8 A/dm². Băile pe bază de pirofosfat sînt sensibile la diferitele impurități; urme de cianuri pot cauza formarea depunerilor cu dungi, care se pot lustrui foarte greu. Prezența, chiar și în urme, a cianurii se poate decela cu ajutorul benzidinei. Impuritățile de cianuri pot proveni din electroliții cianurici de precuprare, dar se pot îndepărta cu perhidrol 33% (1,25 ml/l electrolit); după adăugare, electrolitul se lasă în repaus 15...20 min. Băile cu pirofosfat sînt mai puțin sensibile la prezența ionilor $Zn^{2+}$, chiar în cantități mai ridicate (1,0—1,2 g/l).

**Electroliți cu conținut de amine.** Un interes deosebit practic și teoretic îl prezintă complecșii cuprului cu monoetanolaminele, unde ligandul are două grupe funcționale diferite. În cazul complecșilor cuprului cu monoetanolamine, la valori mari ale *p*H-ului, este posibilă formarea unor complecși aminici, unde anionul $H_2N—CH_2—CH_2O—O^-$ are rol de ligand. La depunerea electrolitică a cuprului dintr-un electrolit cu etilendiamină, se presupune că ionul metalului se descarcă direct din complexul $Cu(en)_2{}^{2+}$. Ionul de cupru divalent are un număr impar de electroni *d* și manifestă proprietăți paramagnetice, fiind asemănător, în comportarea chimică, unui radical liber. Se prezintă în continuare două compoziții de băi cu etilendiamină:

a) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 95—125 g/l;
Etilendiamină (bază): 45—60 g/l;
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$: 45—60 g/l;
$(NH_4)_2SO_4$: 45—60 g/l;
$(NH_4)_2SO_4$: 45—60 g/l;
*p*H: 6—7,5;
Densitatea de curent: max. 1,5 A/dm².

b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$: 125—250 g/l; Temperatura 50...60°C;
Dietilendiamină: 100—160 g/l; Densitatea de curent: 2—6 A/dm²;
$(NH_4)_2SO_4$: 20 g/l; *p*H: 9,0—9,5.
$NH_4OH$ sau
Trietanolamină: 30 g/l

O alcalinitate redusă cauzează „arderea'' și bășicarea depunerilor, iar o alcalinitate prea ridicată cauzează depuneri mate. Menținerea constantă a *p*H-ului este foarte importantă, deoarece la valori scăzute depunerea este întunecată, la valori ridicate, depunerile devin mate. Impuritățile de zinc nu influențează depunerea lucioasă a cuprului, dar fierul și plumbul anihilează formarea luciului. De aceea se impune epurarea băii printr-o filtrare continuă și/sau curățire selectivă. Anozii se scot din electrolit în timpul unor întreruperi mai îndelungate, deoarece se dizolvă chimic. După c. lucioasă, piesele se spală bine, se decapează în soluție diluată de acid clorhidric sau sulfuric și apoi se introduc în electrolitul de nichelare lucioasă.

*Bibl.:* Oniciu, L., Grünwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1980.

**CUPRIT**, $Cu_2O$, masa mol. 143,08, oxid de cupru (I), natural, cristalizat în sistemul cubic, clasa pentagon-trioctaedrică, culoare roșie pînă la cenușiu de plumb, urma brună-roșie, luciul adamantin, duritate 3,5—4, casant, clivaj imperfect, *d* 5,85—6,15; conține 88,8% Cu și 11,2% O. Cristalele sînt, de obicei, mărunte, rareori aciculare, capilare: mai frecvent este întîlnit în agregate granulare, compacte, uneori pămîntoase. Încălzit în flacăra suflătorului pe cărbune, se înnegrește, se topește încet, iar în flacără reducătoare dă o granulă de cupru. Colorează flacăra în verde deschis, iar umezit cu acid clorhidric, în albastru. Se dizolvă în acid azotic, iar soluția verde devine albastră prin tratare cu amoniac. Este un produs de oxidație a minereurilor de cupru. aflîndu-se la limita dintre zona de oxidație și zona de cimentație, și constituie unul din cele mai bune minereuri de cupru. Zăcăminte de c. se află în Franța (Lyon), U.R.S.S. (Ural, Altai), Chile, Peru, iar în țara noastră la Altîntepe (Dobrogea). Sin. *Oxid cupros.*

**CUPRU**, Cu, element chimic, metal din grupa I secundară. *Z* 29, *A* 63,546, structura stratului electronic exterior $3d^{10}4s^1$, stări de oxidare I, II și (III). Numele derivă de la „aes Cyprium'', denumire latină care însemna metal din Cipru. Se mai numește aramă. Se cunoaște din timpuri preistorice, respectiv cu 5000 ani î.e.n. apărut în Egipt, fiind primul metal obținut de om. Cu 2000 de ani î.e.n. era folosit numai la fabricarea bronzului. Apariția c. a permis să se facă un salt important în istorie: trecerea de la epoca de piatră la epoca bronzului. Este un element mult răspîndit în scoarța terestră (0,01%), dar numai în puține locuri apare în cantități mari, sub forma a două specii izotopice stabile: $^{63}Cu$ (68,94%) și $^{65}Cu$ (31,06%). Pe cale artificială s-au sintetizat 8 radioizotopi în majoritate $\beta^+$ activi, cu timpi de înjumătățire cuprinși între 3 s și 12,8 h. Cei mai mari timpi de înjumătățire îi au: $^{67}Cu$ (56 ore, $\beta^-$), $^{64}Cu$ (12,8 ore, K, $\beta^-$, $\beta^+$, $\gamma$) și $^{61}Cu$ (3,33 ore, $\beta^+$, K). C. se găsește rar ca metal liber în natură, sub formă de pepite de dimensiuni mici, foarte pure (99,9% Cu). Principalele minerale sînt oxizi, carbonați bazici și sulfuri. Interes tehnic prezintă: *cupritul*, $Cu_2O$, cristale octaedrice de culoare roșie pînă la cenușiu; *malachitul*, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, cristale monoclinice de culoare verde caracteristică, cu luciu sticlos; *azuritul*, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, cristale monocline de culoare albastră-închisă; *covelina*, CuS, pojghiță fină de culoare albastră-indigo; *calcopirita*, $CuFeS_2$, mase compacte cristalizate în rețea tetragonală, de culoare galbenă ca arama; *tetraedritul*, $3Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, cristale tetraedrice, calcozina, $Cu_2S$ etc. La noi în țară se găsesc minereuri de c. la Baia Mare, Baia Sprie, Baia de Aramă, Baia Borșa, Băița, Ocna de Fier. Bălan, Altîntepe etc.

**Obținerea c. metalic.** Pe cale pirometalurgică, c. se obține prin procedeul matelor. Practic s-a renunțat de mult la reducerea directă a oxizilor de c. cu ajutorul cărbunelui, deoarece procedeul oferă un metal conținînd 10—20% impurități și o pierdere apreciabilă de c., fără a mai putea fi recuperat, datorită tendinței de trecere în zguri. Cunoscînd marea afinitate a c. pentru sulf, s-a elaborat un procedeu constînd din topirea aglomeratelor de oxizi de c. cu sulfuri ale altor metale (FeS, PbS) în prezență de nisip și cărbune spre a forma sulfura cuproasă $Cu_2S$ conform reacțiilor:

$$2\,CuO + FeS + SiO_2 + C = Cu_2S + FeSiO_3 + CO$$

$$Cu_2O + FeS + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3$$

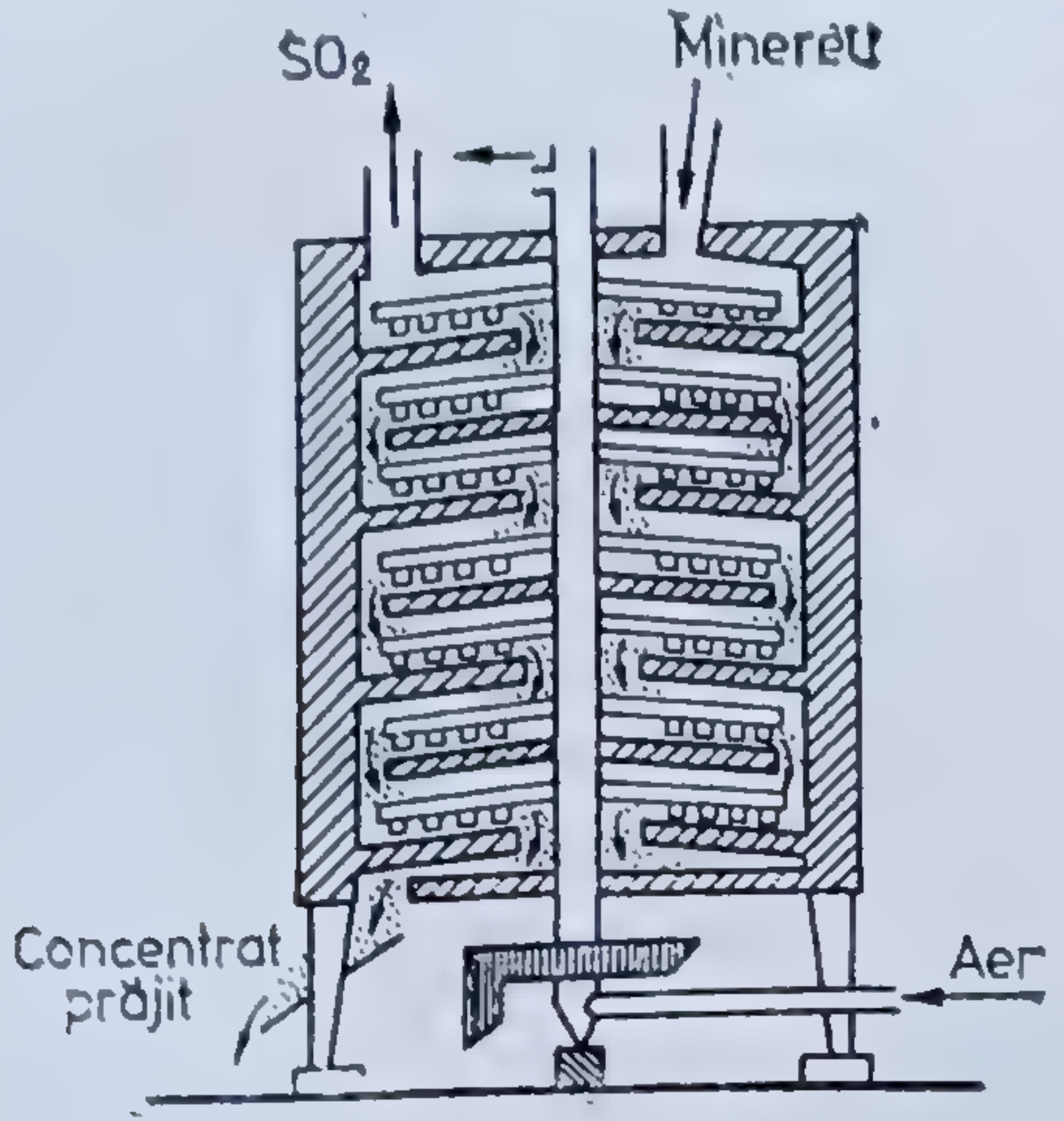


Fig. 1.

Operaţiile se execută în cuptoare verticale, avînd cuvă de tip Watter-Jackette, răcite cu manta de apă (fig. 1). Sulfura cuproasă topită are proprietatea de a se amesteca în orice proporţie cu FeS rezultînd *mata cuproasă* $Cu_2S \cdot FeS$ care conţine 20—45% Cu. Pentru obţinerea cuprului pur, matele se amestecă cu $SiO_2$ şi se prelucrează într-un convertizor (v. *Convertizare*), la 1 000...1 200°C, în care se suflă aer peste masa topită, deasupra rezultînd o zgură de silicaţi. C. brut, numit şi c. negru de convertizor, cu 93—98% Cu, se supune proceselor de rafinare. La noi în ţară, c. se obţine la Uzinele Metalurgice de la Firiza şi la Combinatul Chimico-metalurgic de la Baia Mare. Pe cale umedă (hidrometalurgic), c. se obţine din soluţii ce conţin ioni de c. prin precipitare cu deşeuri de fier, pe baza *metodei cementării*:

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$$

Trecerea în soluţie a c. din minereuri se face pe mai multe căi:
— *prăjirea sulfatizantă*, conform căreia sulfurile de c. se prăjesc oxidant la temperaturi joase (450...480°C), cînd se transformă în sulfat de c., care se extrage cu apă:

$$CuS + 2\,O_2 \xrightarrow{450...480°C} CuSO_4$$

pe această cale se prelucrează minereurile de c. de la Altîntepe, Dobrogea;
— *solubilizarea oxizilor cu acid sulfuric diluat* conduce la trecerea c. jumătate în sulfat, jumătate în c. metalic, iar, în prezenţa ionilor de $Fe^{3+}$, întreaga cantitate de cuprit trece în soluţie:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

$$Cu_2O + H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + H_2O$$

— *solubilizarea sulfurilor cu sulfat de fier (III)* este totală, dar lentă:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + S$$

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuS + CuSO_4 + 2\,FeSO_4$$

$$CuFeS_2 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 5\,FeSO_4 + 2\,S$$

Dintre acestea, calcozina, $Cu_2S$, se dizolvă în două etape, iar calcopirita, $CuFeS_2$, se dizolvă mai uşor la rece decît la cald.
—*solubilizarea carbonaţilor cu soluţii amoniacale* de hidroxid sau carbonat de amoniu se bazează pe complexarea c.:

$$2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 + 10\,NH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3\,[Cu(NH_3)_4]CO_3 + H_2O$$

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 + 6\,NH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\,[Cu(NH_3)_4]\,CO_3 + 2\,H_2O$$

—*dizolvarea c. nativ cu cianuri alcaline* în prezenţa oxigenului din aer:

$$4\,Cu + 8\,NaCN + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 4\,Na[Cu(CN)_2] + 4\,NaOH$$

Din soluţiile de $Na[Cu(CN)_2]$, c. se precipită cu strujitură de fier.
*Rafinarea* c. Deoarece c. brut conţine 1—3% impurităţi metalice (Fe, Pb, Zn, Sb, Bi, Ag, Au), pentru purificare se supune unor procedee de rafinare pe cale termică sau electrolitică. Rafinarea termică se bazează pe oxidarea impurităţilor şi eliminarea lor sub formă de compuşi volatili sau de zgură. Se efectuează într-un cuptor cu reverberaţie în care se trece un curent de aer peste c. topit. C. obţinut are o puritate de 99,2—99,8% şi mai conţine, ca impurităţi, metale preţioase, stibiu, bismut, arsen, seleniu, telur etc., care înrăutăţesc proprietăţile tehnologice ale c. Rafinarea electrolitică este utilizată pe scară largă şi ea urmăreşte obţinerea c. de mare puritate şi recuperarea metalelor preţioase. Introducînd c. brut în soluţia ionilor săi astfel ca el să constituie anodul, în procesul de oxidare electrolitică se produce dizolvarea şi trecerea lui în soluţie, iar la catod pe o foiţă pură de c. are loc electrodepunerea c. pur. Celulele de rafinare electrolitică (fig. 2) sînt formate din căzi de lemn sau beton, căptuşite cu tablă de plumb sau material plastic, în care se introduc anozii de c. afinat termic şi catozii din foiţe de c. electrolitic, într-un electrolit ce conţine $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (120—180 g/l) şi $H_2SO_4$ (150—220 g/l). Rafinarea c. are loc în urma reacţiilor:

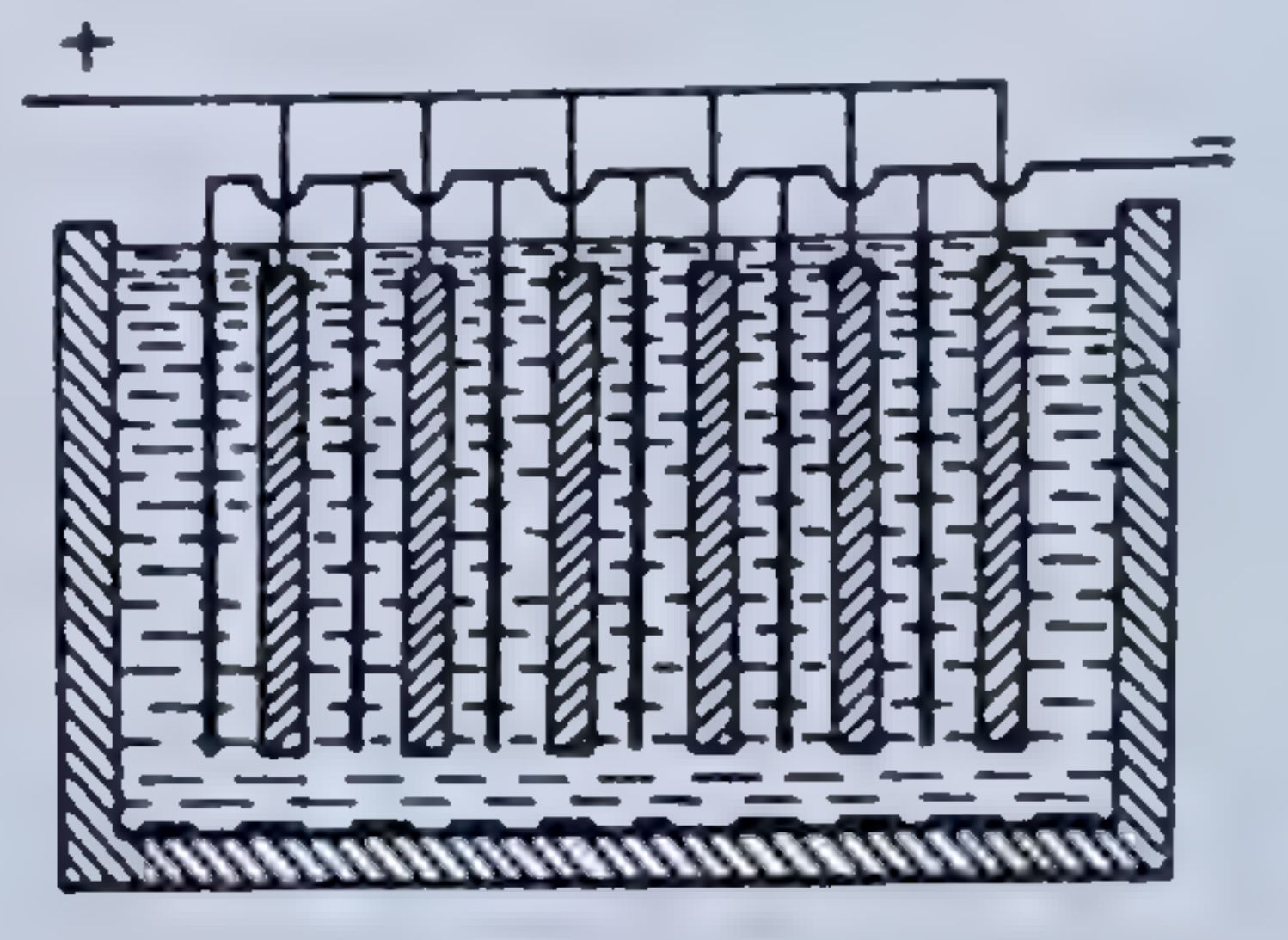


Fig. 2.

—ionizarea în soluţie:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,OH^-$$

—procese electrolitice:

*la catod*: $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$

*la anod*: $2\,OH^- - 2e^- \rightarrow 2\,OH \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$

$$Cu + H_2SO_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

După cum se vede, la anod, oxigenul rezultat, precum şi acidul sulfuric din electrolit dizolvă c. supus rafinării. Dintre impurităţi, metalele nenobile cu potenţiale de oxidare relativ mari: Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd trec în soluţie sub formă de sulfaţi. Metalele nobile Au, Ag, Pd, Rd, Ru, Os şi produşii de electroliză ai Sb şi Bi se depun sub formă de nămol la fundul celulei.

**Proprietăţi fizice şi chimice.** În stare compactă, c. este un metal de culoare roşie-arămie, caracteristică, avînd o puternică strălucire în stare polizată. Cristalizează în reţele cubice cu feţe centrate şi nu prezintă modificaţii alotropice. Este un metal greu *d* 8,98 şi moale, cu duritatea 2,5—3 (scara Mohs) şi 37,4 kg/mm² (scara Brinell), un metal plastic, maleabil şi ductil, din care se pot obţine foiţe cu grosimea de numai 0,0026 mm, care prezintă prin transparenţă o culoare albastră-verzuie. Prin impurificare cu bismut, plumb, Operațiile se execută în cuptoare verticale, avînd cuvă de tip Watter-Jackette, răcite cu manta de apă (fig. 1). Sulfura cuproasă topită are proprietatea de a se amesteca în orice proporție cu FeS rezultînd *mata cuproasă* $Cu_2S \cdot FeS$ care conține 20—45% Cu. Pentru obținerea cuprului pur, matele se amestecă cu $SiO_2$ și se prelucrează într-un convertizor (v. *Convertizare*), la 1 000...1 200°C, în care se suflă aer peste masa topită, deasupra rezultînd o zgură de silicați. C. brut, numit și c. negru de convertizor, cu 93—98% Cu, se supune proceselor de rafinare. La noi în țară, c. se obține la Uzinele Metalurgice de la Firiza și la Combinatul Chimico-metalurgic de la Baia Mare. Pe cale umedă (hidrometalurgic), c. se obține din soluții ce conțin ioni de c. prin precipitare cu deșeuri de fier, pe baza *metodei cementării*:

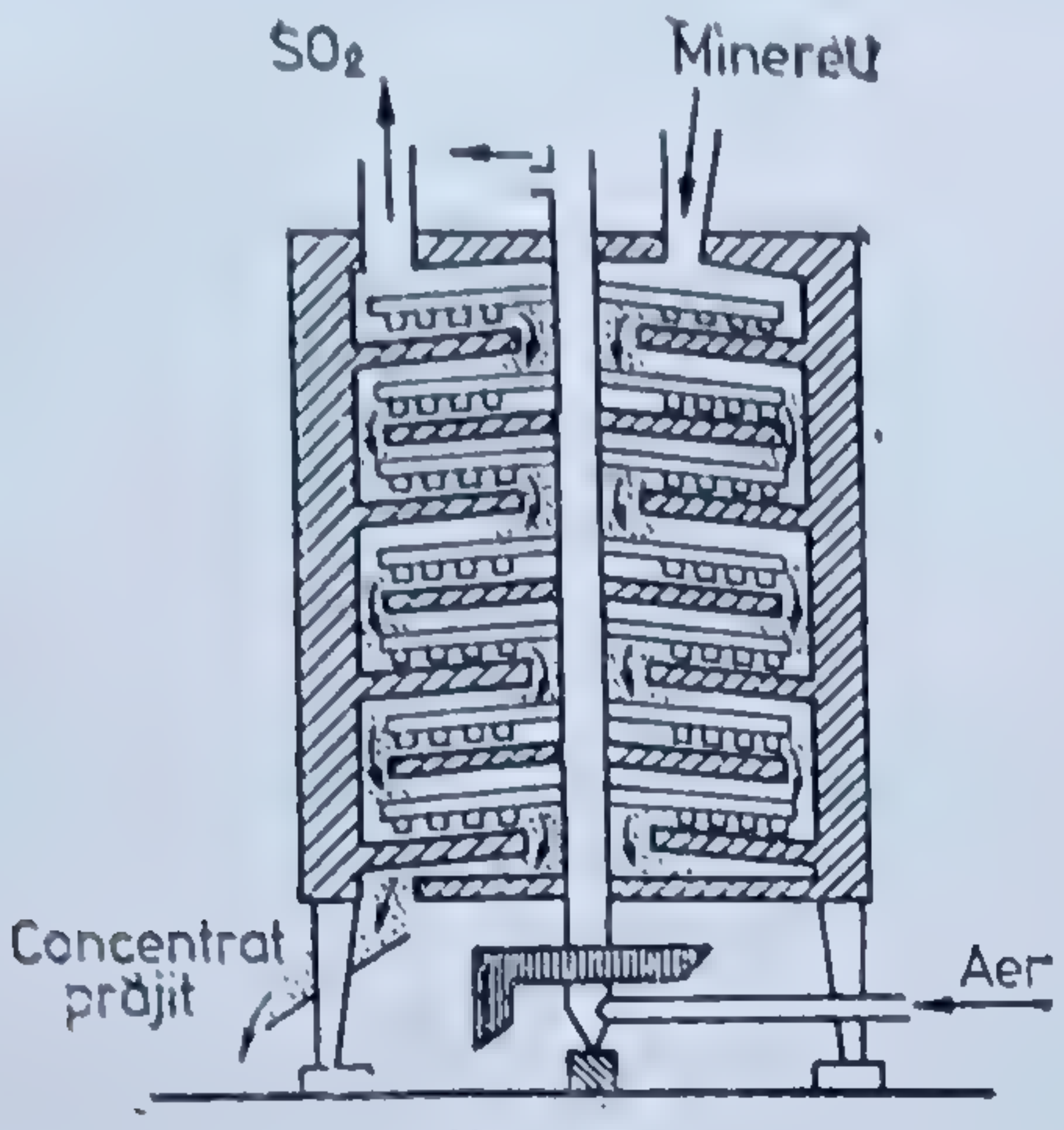


Fig. 1.

$$CuSO_4 + Fe \rightarrow Cu + FeSO_4$$

Trecerea în soluție a c. din minereuri se face pe mai multe căi:

— *prăjirea sulfatizantă*, conform căreia sulfurile de c. se prăjesc oxidant la temperaturi joase (450...480°C), cînd se transformă în sulfat de c., care se extrage cu apă:

$$CuS + 2\,O_2 \xrightarrow{450...480°C} CuSO_4$$

pe această cale se prelucrează minereurile de c. de la Altîntepe, Dobrogea;

— *solubilizarea oxizilor cu acid sulfuric diluat* conduce la trecerea c. jumătate în sulfat, jumătate în c. metalic, iar, în prezența ionilor de $Fe^{3+}$, întreaga cantitate de cuprit trece în soluție:

$$Cu_2O + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + Cu + H_2O$$

$$Cu_2O + H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + H_2O$$

— *solubilizarea sulfurilor cu sulfat de fier (III)* este totală, dar lentă:

$$CuS + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 2\,FeSO_4 + S$$

$$Cu_2S + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuS + CuSO_4 + 2\,FeSO_4$$

$$CuFeS_2 + 2\,Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow CuSO_4 + 5\,FeSO_4 + 2\,S$$

Dintre acestea, calcozina, $Cu_2S$, se dizolvă în două etape, iar calcopirita, $CuFeS_2$, se dizolvă mai ușor la rece decît la cald.

—*solubilizarea carbonaților cu soluții amoniacale* de hidroxid sau carbonat de amoniu se bazează pe complexarea c.:

$$2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 + 10\,NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 3\,[Cu(NH_3)_4]CO_3 + H_2O$$

$$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + (NH_4)_2CO_3 + 6\,NH_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 2[Cu(NH_3)_4]\,CO_3 + 2\,H_2O$$

—*dizolvarea c. nativ cu cianuri alcaline* în prezența oxigenului din aer:

$$4\,Cu + 8\,NaCN + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 4\,Na[Cu(CN)_2] + 4\,NaOH$$

Din soluțiile de $Na[Cu(CN)_2]$, c. se precipită cu strujitură de fier.

*Rafinarea* c. Deoarece c. brut conține 1—3% impurități metalice (Fe, Pb, Zn, Sb, Bi, Ag, Au), pentru purificare se supune unor procedee de rafinare pe cale termică sau electrolitică. Rafinarea termică se bazează pe oxidarea impurităților și eliminarea lor sub formă de compuși volatili sau de zgură. Se efectuează într-un cuptor cu reverberație în care se trece un curent de aer peste c. topit. C. obținut are o puritate de 99,2—99,8% și mai conține, ca impurități, metale prețioase, stibiu, bismut, arsen, seleniu, telur etc., care înrăutățesc proprietățile tehnologice ale c. Rafinarea electrolitică este utilizată pe scară largă și ea urmărește obținerea c. de mare puritate și recuperarea metalelor prețioase. Introducînd c. brut în soluția ionilor săi astfel ca el să constituie anodul, în procesul de oxidare electrolitică se produce dizolvarea și trecerea lui în soluție, iar la catod pe o foiță pură de c. are loc electrodepunerea c. pur. Celulele de rafinare electrolitică (fig. 2) sînt formate din căzi de lemn sau beton, căptușite cu tablă de plumb sau material plastic, în care se introduc anozii de c. afinat termic și catozii din foițe de c. electrolitic, într-un electrolit ce conține $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (120—180 g/l) și $H_2SO_4$ (150—220 g/l). Rafinarea c. are loc în urma reacțiilor:

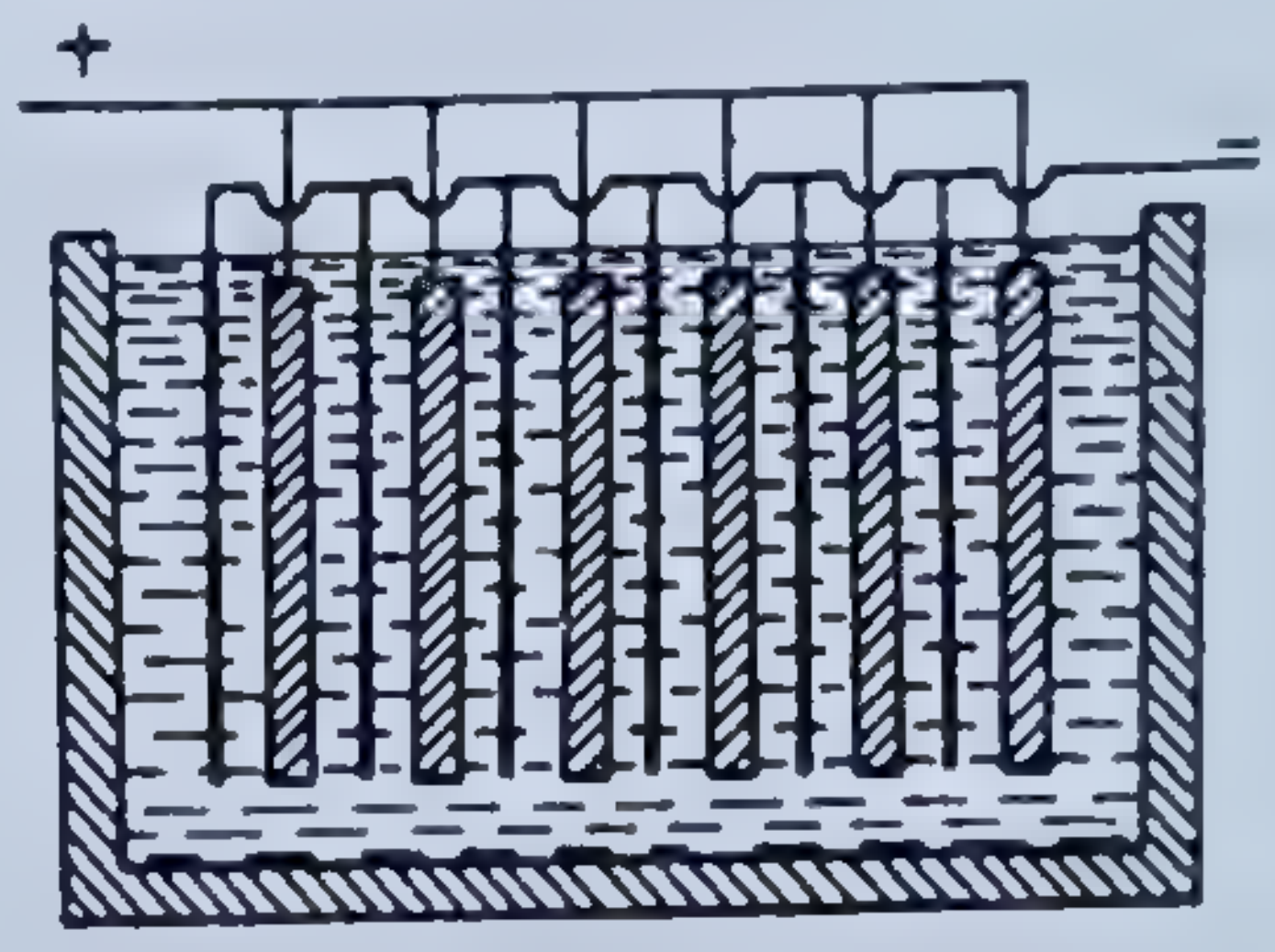


Fig. 2.

—ionizarea în soluție:

$$CuSO_4 \rightleftharpoons Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$2H_2O \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,OH^-$$

—procese electrolitice:

$$\text{la catod}: Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$$

$$\text{la anod}: 2\,OH^- - 2e^- \rightarrow 2\,OH \rightarrow H_2O + 1/2\,O_2$$

$$Cu + H_2SO_4 + 1/2\,O_2 \rightarrow CuSO_4 + H_2O$$

După cum se vede, la anod, oxigenul rezultat, precum și acidul sulfuric din electrolit dizolvă c. supus rafinării. Dintre impurități, metalele nenobile cu potențiale de oxidare relativ mari: Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Sn, Pb, Cr, Cd trec în soluție sub formă de sulfați. Metalele nobile Au, Ag, Pd, Rd, Ru, Os și produșii de electroliză ai Sb și Bi se depun sub formă de nămol la fundul celulei.

**Proprietăți fizice și chimice.** În stare compactă, c. este un metal de culoare roșie-arămie, caracteristică, avînd o puternică strălucire în stare polizată. Cristalizează în rețele cubice cu fețe centrate și nu prezintă modificații alotropice. Este un metal greu *d* 8,98 și moale, cu duritatea 2,5—3 (scara Mohs) și 37,4 kg/mm² (scara Brinell), un metal plastic, maleabil și ductil, din care se pot obține foițe cu grosimea de numai 0,0026 mm, care prezintă prin transparență o culoare albastră-verzuie. Prin impurificare cu bismut, plumb, sulf, telur, oxigen, proprietăţile mecanice ale c. se înrăutăţesc. Este diamagnetic, p.t. 1 083°C, căldura latentă de topire 51 cal/g, p.f. 2310°C, căldura latentă de vaporizare 1 290 cal/g, excepţional de bun conducător de căldură şi electricitate, în ambele cazuri fiind pe locul al doilea după argint, faţă de care are avantajul că este mult mai ieftin, conductibilitatea termică 0,94, iar conductibilitatea electrică 55,6. Prezenţa unor impurităţi, cum sînt cele de: Fe, S, As, Sb, Bi, O, P etc. au o acţiune extrem de dăunătoare asupra acestor proprietăţi. Potenţialele de ionizare din treapta I şi a II-a sînt 7,72 eV, respectiv 20,29 eV. C. în stare topită dizolvă gaze, mai ales oxigen, pe care nu-l cedează la răcire. De asemenea, în stare topită cît şi în stare solidă, c. dizolvă cantităţi apreciabile de hidrogen fără să-şi modifice caracterul metalic; acesta produce fisuri în metal la încălzire (boala de hidrogen). C. formează un număr mare de aliaje cu Zn, Sn, Al, Ni, Pb, Mn, Be, Fe, Mg, Au, Ag etc. şi amalgame cu Hg. Aliajele c. cu zincul se numesc *alame* şi, după compoziţie, ele pot fi: *alame roşii* (cu 20% Zn, maleabile), *alame galbene* (cu 20–25% Zn), *alame albe* (50–80% Zn, casante, pot fi turnate) şi *alame speciale* (care pe lîngă Zn şi Cu mai conţin Pb, Ni, Mn, Fe, Sn, Al). Aliajele c. cu staniu sau aluminiu se numesc *bronzuri* şi ele pot fi: *bronzuri cu staniu, bronzuri cu aluminiu, bronzuri fosforoase* şi *bronzuri speciale* (cu conţinut şi de Pb, Ni, Mn, Fe, Be, Si) (v. *Alame, Aliaje, Bronzuri*). Potenţialul redox pozitiv (+ 0,337 V, pentru sistemul $Cu^{2+}/Cu$) este o măsură a reactivităţii chimice relativ redusă, fiind totuşi cel mai reactiv din grupa I *B*. La temperatura camerei, în stare compactă, nu se oxidează în aer uscat, însă în stare fin divizată se acoperă cu o peliculă de oxid de culoare violetă. În aer umed lipsit de $CO_2$, c. se acoperă cu o peliculă protectoare şi aderentă formată dintr-un amestec de c. şi oxid de cupru (I). Dacă aerul umed conţine şi $CO_2$, $H_2S$ sau $SO_2$, c. se acoperă cu o peliculă protectoare formată din carbonat bazic şi sulfat bazic de c., denumită *patină* sau *cocleală*:

$$2\,Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu\,(OH)_2$$

$$4\,Cu + 5/2\,O_2 + SO_2 + 3\,H_2O \rightarrow CuSO_4 \cdot 3\,Cu\,(OH)_2$$

Prin încălzire în aer la 100...130°C, c. se acoperă cu o peliculă purpurie de $Cu_2O$, iar la 200°C cu un amestec de $Cu_2O$ şi CuO. La temperaturi mai ridicate, c. arde cu flacără verde, luminoasă şi se transformă în CuO. C. are o mare afinitate pentru sulf, seleniu şi telur, cu care se combină uşor la cald sau prin simplă mojarare. În contact cu $H_2S$ gazos din aer sau cu soluţia lui apoasă, se înnegreşte în urma acoperirii cu o peliculă de $Cu_2S$ şi CuS. C. se combină cu toţi halogenii, încet la rece şi repede la cald, formînd halogenurile corespunzătoare. C. metalic, la cald, în absenţa aerului, se combină cu fosforul, arsenul, stibiul, carbonul şi siliciul, dar nu se combină direct cu azotul şi nici cu carbonul. Fiind situat imediat după hidrogen în seria tensiunilor electrochimice, c. nu înlocuieşte hidrogenul din acizi, dar este atacat de acizii oxidanţi ($HNO_3$, $H_2SO_4$):

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu\,(NO_3)_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

$$Cu + 2\,H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

În prezenţa oxigenului, c. se dizolvă şi în acizii halogenaţi şi chiar în acizii slabi organici:

$$2\,Cu + 4\,HCl + O_2 \rightarrow 2\,CuCl_2 + 2\,H_2O$$

$$2\,Cu + 2\,CH_3COOH + O_2 \rightarrow Cu(CH_3COO)_2 + Cu(OH)_2$$

C. se dizolvă în cianuri alcaline sau în hidroxid de amoniu în prezenţa oxigenului:

$$2\,Cu + 4\,KCN + H_2O + 1/2\,O_2 \rightarrow 2K\,[Cu(CN)_2] + 2\,KOH$$

$$Cu + 4\,NH_4OH + 1/2\,O_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]\,(OH)_2 + 3\,H_2O$$

La temperatura obişnuită reduce dioxidul de azot, la monoxid, iar la 200°C reducerea merge pînă la azot:

$$NO_2 + 2\,Cu \longrightarrow NO + Cu_2O$$

$$3\,NO + 4\,Cu \xrightarrow{200°C} N_2 + 2\,Cu_2O$$

C. se întîlneşte în aproape toate organismele animale şi vegetale, fiind catalizatorul oxidărilor intracelulare. În organismul animal se introduce prin alimente, iar eliminarea se face prin bilă şi mai puţin prin urină. Sărurile de c. sînt foarte toxice, o doză de 10 g $CuSO_4$ fiind mortală pentru om. De asemenea, ele au o acţiune foarte toxică chiar în cantităţi mici asupra organismelor inferioare (alge şi ciuperci).

**Întrebuinţări.** Urmînd după fier şi aluminiu ca importanţă, c. metalic şi aliajele sale sînt indispensabile pentru toate ramurile industriei şi tehnicii moderne. Din producţia mondială de c. aproape jumătate se utilizează în electrotehnică pentru confecţionarea de conducte şi cabluri electrice şi în termotehnică la fabricarea unor instalaţii industriale, cazane pentru încălzire sau distilare, cuve pentru evaporare, radiatoare, utilaje de laborator etc. Tot în industria metalurgică se foloseşte o mare cantitate de c. pentru fabricarea aliajelor, în special a alamelor şi bronzurilor. În chimie, c. şi compuşii săi se întrebuinţează drept catalizatori, iar unii compuşi ai săi (malachitul, azuritul, sulfatul de c., verdele lui Schweinfurt) se folosesc ca pigmenţi în industria vopselelor minerale, oxizii de c. servesc la colorarea sticlei şi emailurilor, iar unele săruri de c. intră în compoziţia focurilor de artificii pentru a le colora în verde-albastru. Deşi sînt toxici, unii compuşi ai c. servesc în terapeutică în tratamentul anemiei, diabetului, leprei, la regenerarea sîngelui. Unele combinaţii de c., cum sînt sulfatul de c. şi verdele de Paris, verdele lui Scheele, se utilizează ca insecticide şi fungicide la combaterea dăunătorilor agricoli şi din viticultură.

### *COMBINAŢIILE* C.

**Combinaţiile C.(I).** Cu cîteva excepţii, majoritatea combinaţiilor de Cu(I) sînt albe, greu solubile în apă, stabile la temperatură ridicată, oxidabile în stare umedă cu oxigenul din aer şi cu tendinţa de a forma complecşi. Din soluţiile apoase, separă compuşi ai Cu(II) conform echilibrului:

$$2\,Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$$

Compuşii greu solubili se dizolvă în amoniac, hidracizi, cianuri alcaline, amine organice şi se obţin combinaţii complexe solubile, incolore, cu numere de coordinare 2, 3 şi 4:

*Oxidul de* c. (I), $Cu_2O$, masa mol. 143,08, cristale cubice, colorate de la brun la roşu-carmin, diamagnetice, *d* 60, p. t. 1235°C, greu solubile în apă, solubile în amoniac şi hidracizi:

$$Cu_2O + 4\,NH_4OH \rightarrow 2\,[Cu(NH_3)_2]OH + 3\,H_2O$$

$$Cu_2O + 4\,HX \rightarrow 2\,H[CuX_2] + H_2O\,;$$

$$X = Cl,\ Br,\ I$$

Se găseşte în natură. Tehnic se prepară prin electroliza unei soluţii de clorură alcalină cu electrod de c.:

*Hidroxidul de* c. (I), CuOH, masa mol. 80,55, galben, *d* 3,37, nestabil, uşor oxidabil, greu solubil în apă, solubil în amoniac cu formare de ioni $[Cu(NH_3)_n]^{+}$ incolori ce trec repede în albastru prin oxidare. Se obţine prin tratarea sărurilor de c. (I) cu hidroxizi alcalini la *p*H = 3.;

*Fluorura de* c. (I), CuF, masa mol. 82,54, cristale roşii-rubinii, p.t. 908°C, stabile în aer uscat, greu solubile în apă, alcool. În aer umed sau în contact cu apa se descompune în $CuF_2$ şi Cu. Se prepară prin tratarea CuCl cu acid fluorhidric;

*Clorura de* c. (I), CuCl, masa mol. 98,99, incoloră, reţea cubică de tipul blendei, *d* 3,7, p.t. 422°C, p.f. 1 366°C, stabilă în atmosferă uscată, greu solubilă în apă, eter, acetonă. Se oxidează şi se descompune sub acţiunea luminii sau umidităţii. Se dizolvă în amoniac, acid clorhidric etc. prin formare de

ioni complecși $[Cu(NH_3)_n]^+$, $[CuCl_2]^-$. Se obține prin acțiunea acidului clorhidric asupra $Cu_2O$;
*Bromura de* c. (I), CuBr, masa mol. 143,45, cristale tetraedrice cu rețea de tipul blendei, colorate în galben-deschis, *d* 4,72, p.t. 504°C, p.f. 1 345°C, se albăstrește sub acțiunea luminii, greu solubile în apă, solubile în amoniac, HBr, piridină etc., prin formare de combinații complexe corespunzătoare. Se obține prin tratarea c. cu brom sau acid bromhidric;
*Iodura de* c. (I), CuI, masa mol. 190,46, cristale tetraedrice cu rețea de tipul blendei, incolore sau albe, *d* 5,62, p.t. 605°C, p.f. 1290°C, în aer devin roșii-brune, iar la încălzire negre, greu solubile în apă, solubile în amoniac sau cianuri alcaline. Se obține prin tratarea c. cu vapori de iod sau acid iodhidric;
*Sulfura de* c. (I), $Cu_2S$, masa mol. 159,14, octaedri albaștri, *d* 5,6, p.t. 1 100°C, greu solubilă în apă, se dizolvă în acid azotic diluat la fierbere. Se obține direct din elemente, la cald;
*Sulfatul de* c. (I), $Cu_2SO_4$, masa mol. 223,14, pulbere cenușie, stabilă la rece în aer uscat, se descompune sub acțiunea umidității. Se prepară prin încălzirea $CuSO_4$ cu c. metalic;
*Combinațiile complexe ale* c. (*I*) cuprind specii neutre, anionice și cationice. În funcție de natura ligandului, tăria legăturii Cu-L se micșorează în ordinea Cu-N, Cu-S, Cu-O. Numărul de coordinație maxim atins este 4. La complecșii izonitrilici sau cu liganzi legați prin atomi de oxigen, numărul de coordinare este 2, iar în amine valoarea este 2 sau 3. Complecșii anionici mai importanți sînt cianurile de potasiu $K[Cu(CN)_2]$, $K[Cu_2(CN)_3]$ și $K_3[Cu(CN)_4]$, ultimul fiind cel mai stabil și prezent în soluții diluate de cianură de Cu(I) apoasă. Anionul $[Cu(CN)_2]^-$ are structură polimeră cu lanțuri în spirală, în care fiecare atom de c. are cifra de coordinare 3 (fig. 3). Halogenurile complexe au numere de coordinare 2, 3 și 4, ca de exemplu în clorurile următoare: $K[CuCl_2]$, $K_2[CuCl_3]$ și $K_3[CuCl_4]$. Astfel de specii complexe se obțin și în cazul bromurilor și iodurilor de Cu(I).

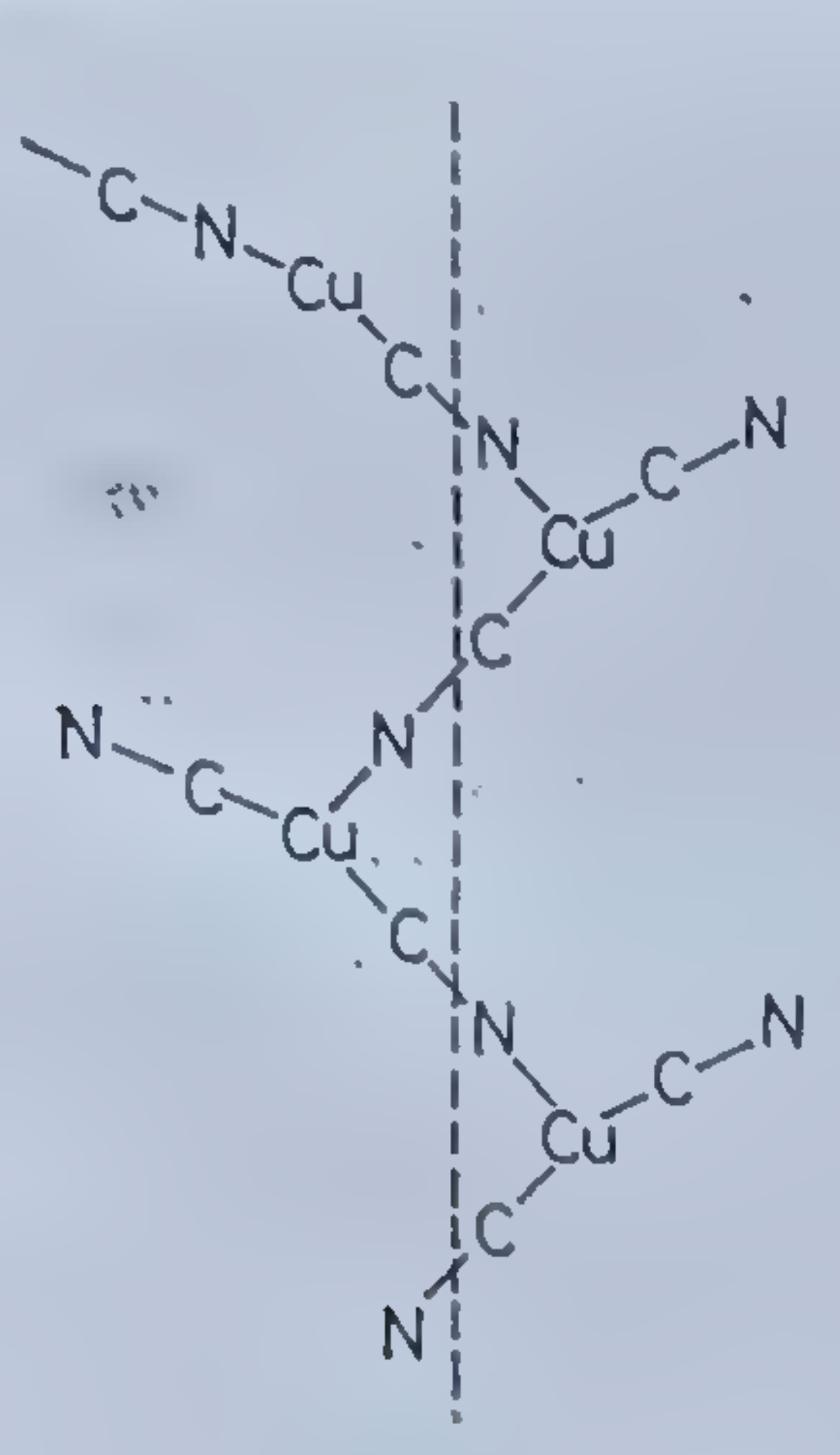


Fig. 3.

Printre complecșii cationici se numără aminele de Cu(I), cum sînt; $[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 \cdot 2H_2O$, cristale incolore în care anionul are o structură liniară $[H_3N-Cu-NH_3]^+$, $[Cu(en)(CO)]Cl$ și nitrilii de Cu(I), $[Cu(CH_3CN)_4]NO_3$, care se obține prin dizolvarea azotatului de cupru în cianuri de metil. Un exemplu de complex cationic format prin coordinare prin atomul de sulf, îl constituie compusul cu tioacetamidă (fig. 4). Cu(I) formează complecși neutri cu monoxidul de carbon, olefine, fosfine și arsine alchilice terțiare, olefine și cu ciclopentadienil. De exemplu, clorura de Cu(I) suspendată în apă sau dizolvată în acid clorhidric sau hidroxid de amoniu, absoarbe monoxid de carbon, separînd cristale incolore ale complexului $CuCl \cdot CO \cdot H_2O$, în care atomul de c. este tetracoordinat (fig. 5).

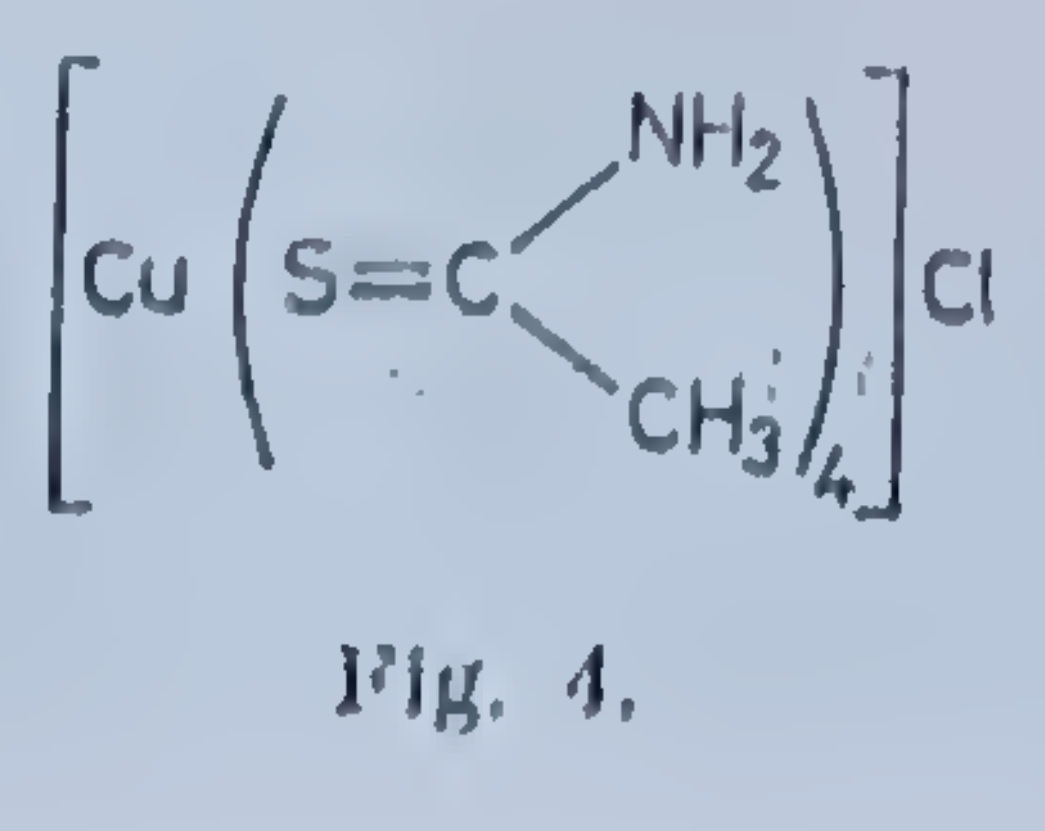


Fig. 4.

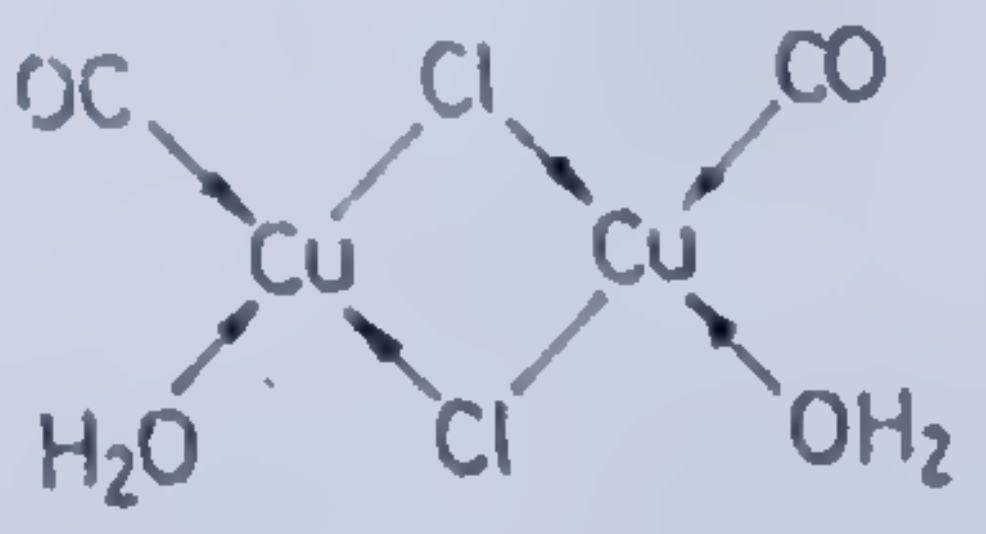


Fig. 5.

Se cunoaște și dimerul cristalizat $[CuCl(CO)]_2$. Trecînd etenă peste o soluție sau cristale de CuCl se obține complexul $[CuCl \cdot C_2H_4]$. Ditiocarbamații de c. de tipul $[Cu(S_2CNR_2)]_n$ formează complecși polimeri. Pentru $R = C_2H_5$ se obține un tetramer;
*Complecșii π-olefinici.* Halogenurile de Cu(I) reacționează cu monoolefinele (etenă, propenă etc.), formînd complecși de tipul $[(\pi\text{-olefină})CuCl]$, stabili sub 0°C. Astfel de complecși se obțin și cu unele poliolefine cum sînt ciclooctatetraena și norbornadiena. Complexul cu ciclooctatetradiene $[(\pi-C_8H_8)\cdot CuCl]_n$, structural, este constituit dintr-un lanț infinit $(CuCl)_\infty$, caracterizat prin faptul că fiecare moleculă de $C_8H_8$ este coordinată printr-o singură legătură dublă la un atom de c. (fig. 6). Complexul cu norbornadiena $[(\pi-C_7H_8)\cdot CuCl]_4$ este un tetramer, constituit dintr-un ciclu coordinativ $Cu_4Cl_4$ în care fiecare atom de c. are coordinată o moleculă de $C_7H_8$ printr-o singură legătură dublă de Cu (fig. 7).

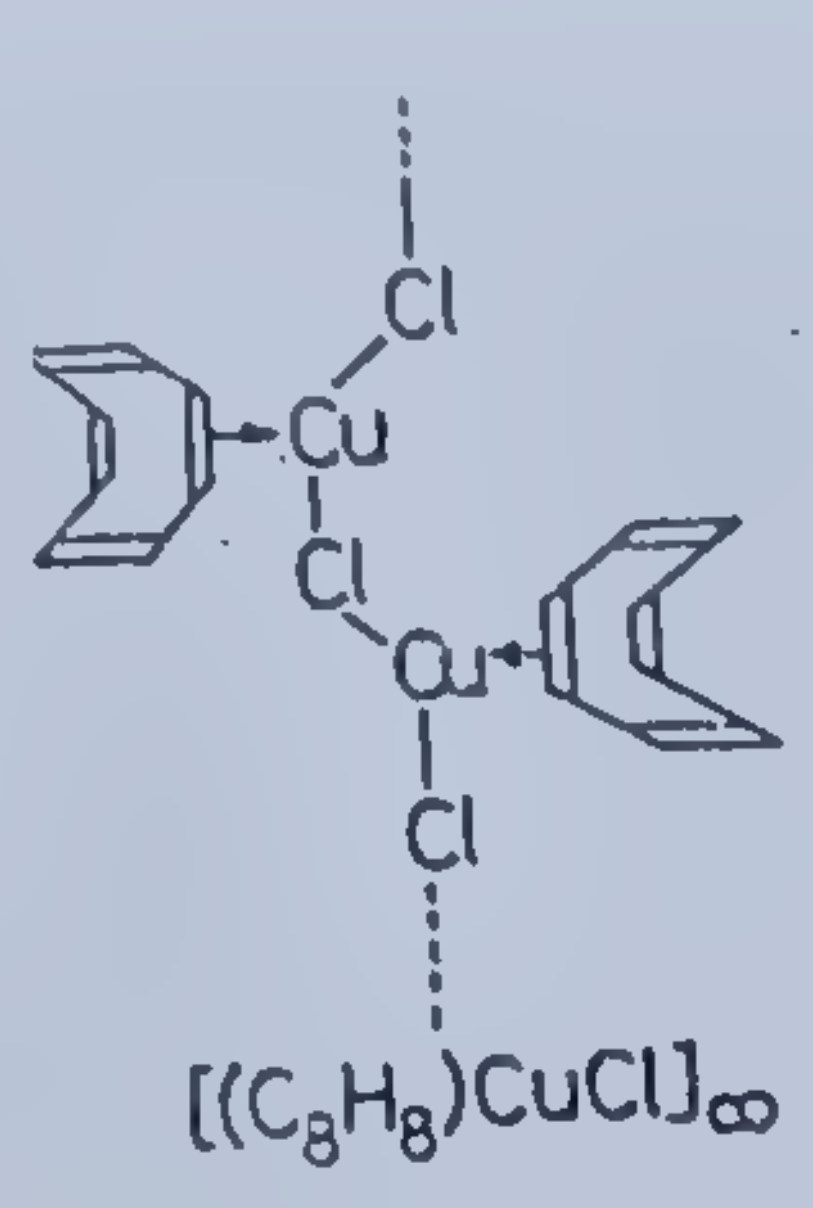


Fig. 6.

În stare solidă, CuCl formează complecși cu butadiena $[(\pi-C_4H_6)\cdot(CuCl)_2]$, cu 1,3-ciclohexadiena $[(\pi-C_6H_{10})(CuCl)_3]$ nestabil și cu norbornadiena $[(\pi-C_7H_8)(CuCl)_2]$;

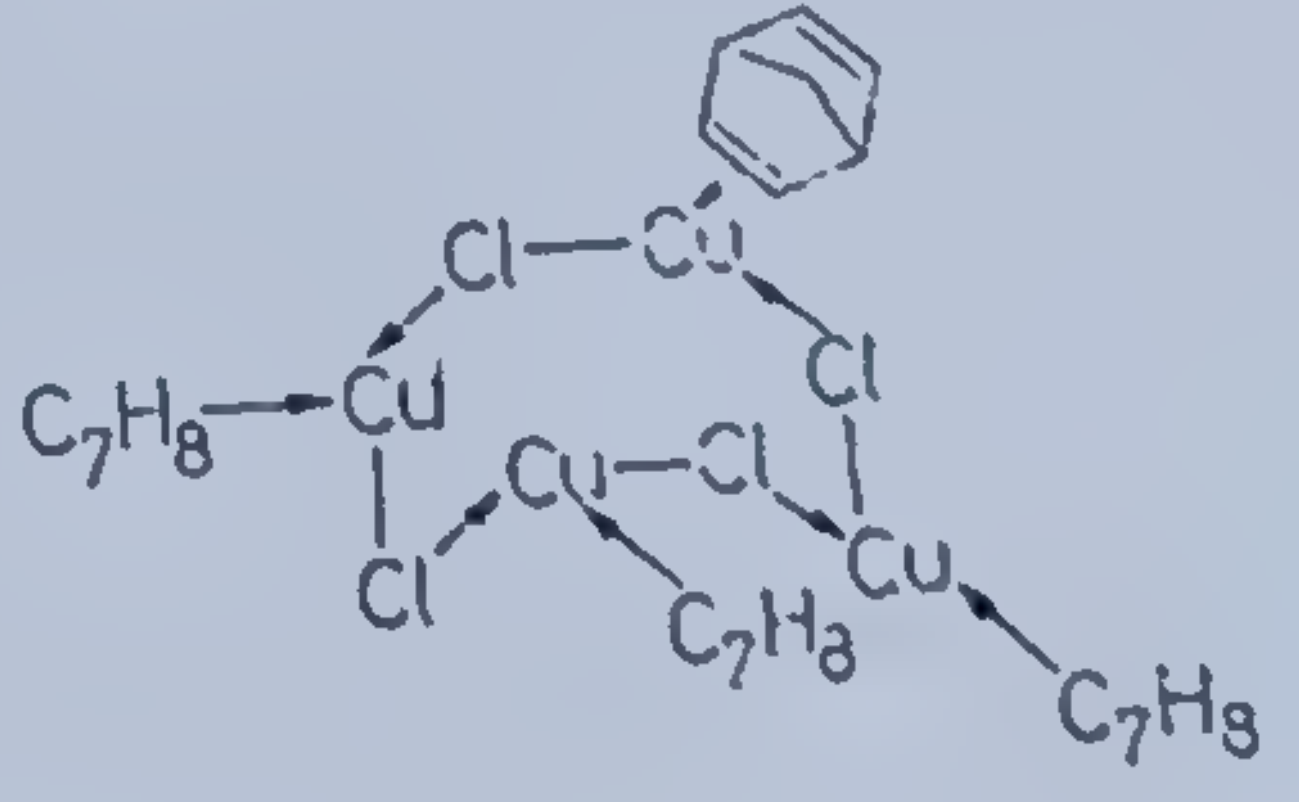


Fig. 7.

*Complecșii π-ciclopentadienilici.* Tratînd $Cu_2O$ cu ciclopentadienil și trifenilfosfină se obțin complecși de tipul $[(\pi-C_5H_5)CuPR_3]$, unde $R = C_6H_5$ (fig. 8):

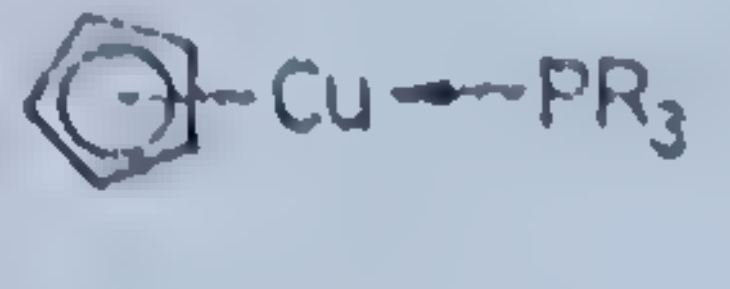


Fig. 8.

*Fosfino- și arsinocomplecșii* de tipul $[CuI \cdot L]_4$ în care $L = PR_3$, $AsR_3$, structural constau dintr-un tetraedru, în colțurile căruia se află atomii de c., iar pe fiecare față a tetraedrului se găsește cîte un atom de iod fixat cu trei legături în punte. Totodată de fiecare atom de c. se leagă și cîte o moleculă de fosfină sau arsină (fig. 9). Complecșii cu fosfine substituite de tipul $[CuCl \cdot P(OR)_3]_3$ au o structură ciclică (fig. 10).

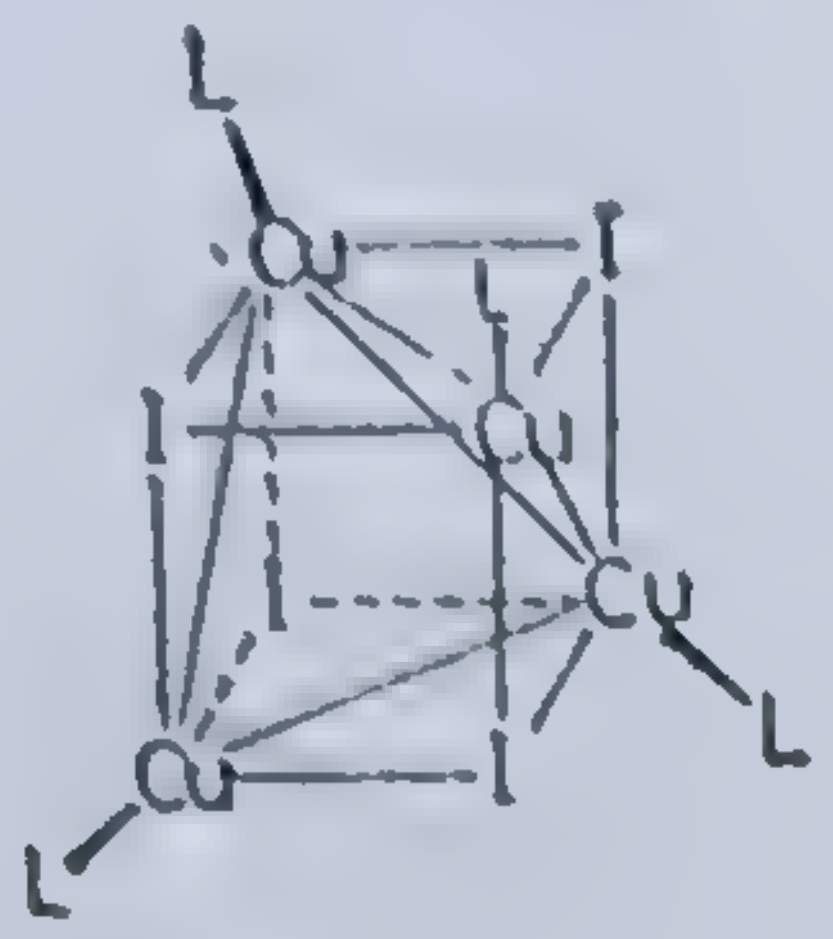


Fig. 9.

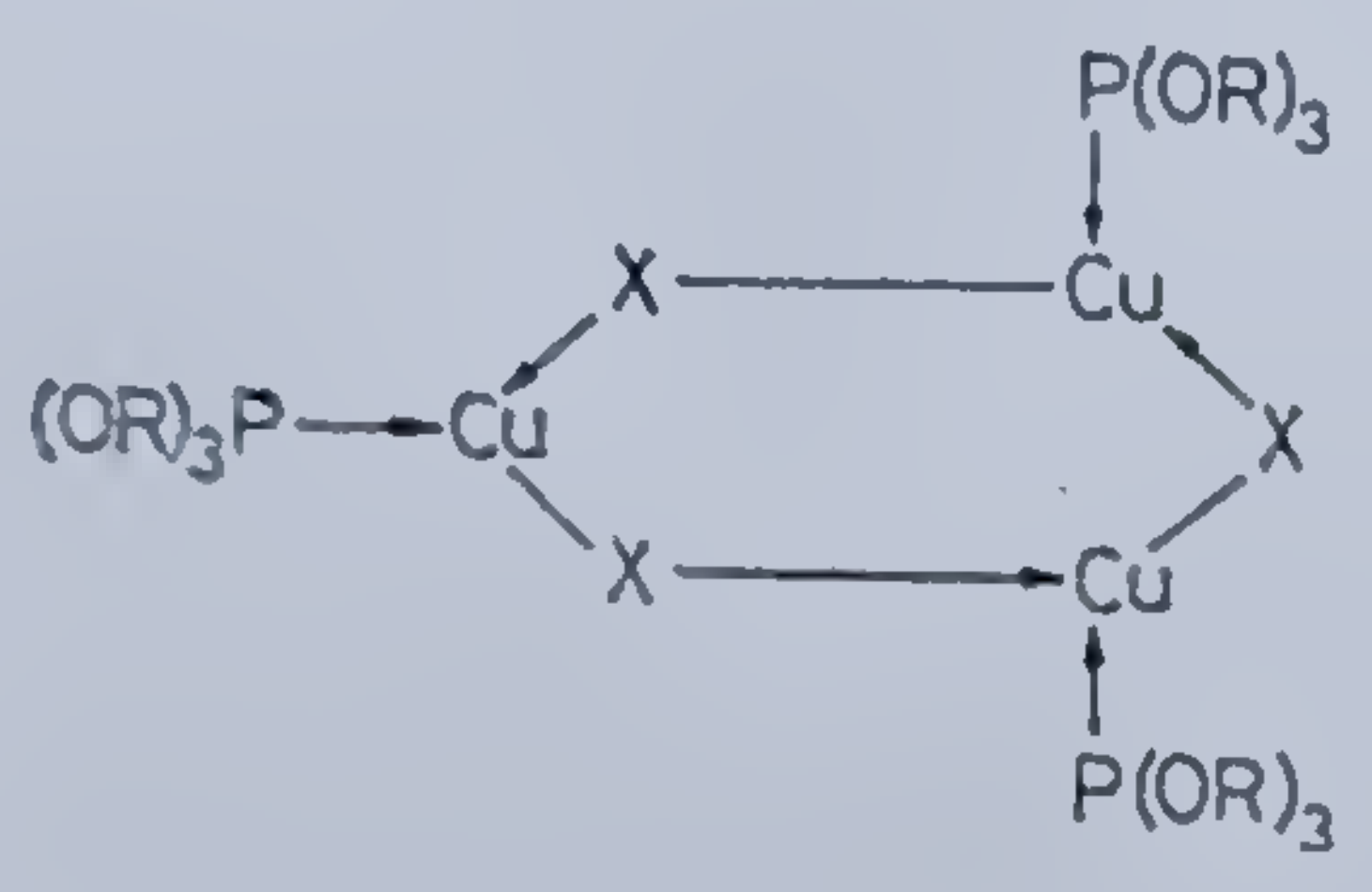


Fig. 10.

*Complexul binuclear* cu punți de iod este format de c. cu α, α′ — dipiridilul, în care c. este tetracoordinat (fig. 11).

**Combinațiile c. (II).** În stare anhidră, combinațiile c. (II) sînt albe, spre deosebire de cele hidratate care au culoare albastră, datorită prezenței ionului hidratat $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, majoritatea fiind solubile în apă, cu excepția celor bazice, a sulfurii etc. Sărurile de c. (II) au gust metalic neplăcut și sînt toxice. În soluții apoase acide sau amoniacale, cationul de $Cu^{2+}$ are o capacitate remarcabilă de a forma combinații complexe solubile, colorate în albastru-azuriu, cu numere de coordinare 4 sau 6. Hidroxizii alcalini, în mici concentrații le transformă în săruri bazice, precipitate verzi, iar în exces precipită hidroxidul de c. verde-albastru. Iodura și unele pseudohalogenuri de Cu(II), cum sînt cianura și tiocianatul, sînt extrem de instabile, încît imediat după obținere se descompun prin disproporționare în compușii corespunzători de Cu(I) și iod, respectiv $(CN)_2$ sau $(SCN)_2$:

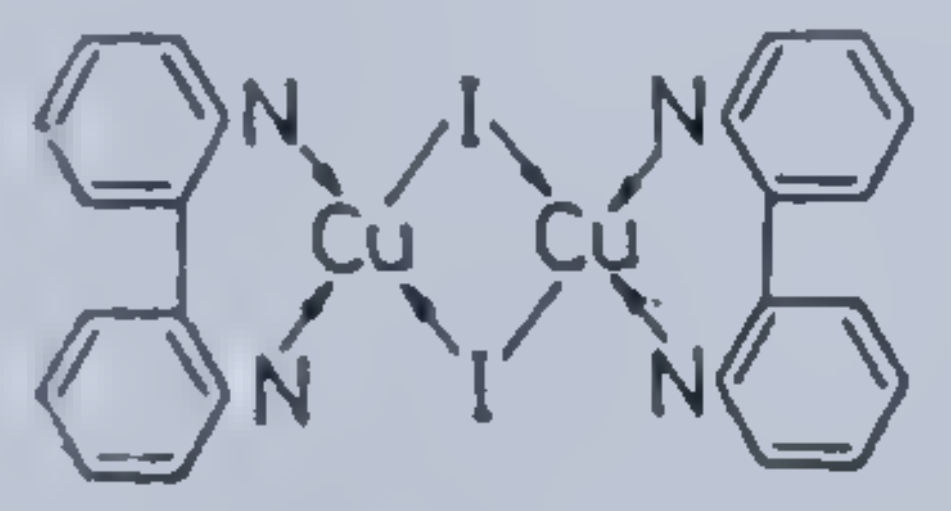


Fig. 11.

$$2\,CuX_2 \rightarrow 2\,CuX + X_2;\ X = I, CN, SCN$$

*Oxidul de c.* (II), CuO, masa mol. 79,54, pulbere neagră, cristalină, cubică sau triclin, *d* 6,40, se descompune la 1 026°C, paramagnetic, insolubil în apă, solubil în acizi diluați, cianură de potasiu, clorură și iodură de amoniu. Are acțiune catalitică și se utilizează ca pigment verde în industria sticlei și a emailurilor. Se obține prin oxidarea c. metalic la 80°C, prin încălzirea hidroxidului de c. în apă la 50°C sau prin calcinarea altor combinații de c.;
*Hidroxidul de c.* (II), $Cu(OH)_2$, masa mol. 97,56, pulbere albastră, amorfă, *d* 3,37, la cald se descompune ușor trecînd în oxid de c., insolubil în apă rece. Avînd proprietăți slab bazice se dizolvă în acizi cu formare de săruri și în hidroxizi, carbonați, cianuri, tiosulfați, tartrați și citrați alcalini cu formare de complecși solubili. Interes deosebit prezintă dizolvarea în hidroxid de amoniu, cînd rezultă $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ *licoarea lui Schweitzer* solvent pentru celuloză, hidroceluloză și nitroceluloză:

$$Cu(OH)_2 + 4\,NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4\,H_2O$$

*Difluorura de c.* (II), $CuF_2 \cdot 2H_2O$, masa mol. 137,57, microcristale monoclinice de culoare albastru-deschis, *d* 2,93, greu solubilă în apă rece, se descompune în apă caldă trecînd în fluorură bazică CuOHF, solubilă în alcool, acid clorhidric și acid azotic. Se obține prin dizolvarea oxidului, hidroxidului sau carbonatului de c. în acid fluorhidric. Anhidră de culoare albă, se obține prin sinteză direct din elemente, la cald;
*Diclorura de c.* (II), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, masa mol. 170,49, cristale rombice cu rețea tipic moleculară, verzi, delicvescente, *d* 2,38, se descompune la cald, solubilă în apă, alcool, eter, clorură de amoniu. Se obține prin dizolvarea oxidului sau a carbonatului bazic de c. în acid clorhidric. Prin deshidratare la 110°C devine anhidră, pulbere galben-brună sau microcristale monoclinice, de culoare galbenă, puțin solubilă în apă:
*Dibromura de* c. (II), $CuBr_2$, masa mol. 223,37, cristale clinorombice strălucitoare, negre, delicvescente, ușor solubilă în apă din care separă tetrahidratul $CuBr_2 \cdot 4H_2O$, ace lungi, prismatice, monoclinice, verzi, strălucitoare. Dibromura anhidră se prepară prin tratarea c. cu apă de brom și evaporare în vid. Nu se cunoaște diiodura de c.;
*Azida de* c., $Cu(N_3)_2$, masa mol. 105,56, cristale roșii brune, galben-brune, verzi sau negre. Uscată este stabilă, hidrolizează cu urme de apă. Prin frecare, lovire, încălzire, explodează cu puternică detonație. Se obține prin tratarea unei soluții de $CuSO_4$ cu $NaN_3$;
*Sulfat de* c. (II), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, masa mol. 249,68, cristale triclinice, mari, transparente, albastre, denumite comercial *piatră vînătă*, *d* 2,28, încălzit la 110°C pierde 4 molecule de apă, iar între 250...350°C devine anhidru. Ușor solubil în apă, insolubil în alcool. Se obține industrial prin evaporarea soluțiilor rezultate din dizolvarea deșeurilor de c. în acid sulfuric concentrat, fierbinte. Compusul anhidru, pulbere sau cristale albe rombice, absoarbe apa trecînd în pentahidratul albastru;
*Azotat de* c. (II), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, masa mol. 241,60, cristale prismatice, albastre, delicvescente, *d* 2,05, p.t. 114,5°C, solubil în apă și alcool. Sub acțiunea amoniacului gazos separă cristale albastre, ortorombice de $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$. Prin deshidratare nu se obține azotatul anhidru, deoarece trece în azotat bazic de c. Se prepară prin dizolvarea c. metalic, a oxidului, hidroxidului sau carbonatului de c. în acid azotic;
*Malachitul*, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, carbonat bazic de c., masa mol. 221,42, cristale monoclinice, verde închis, *d* 4,0, insolubil în apă rece și alcool, se descompune în apă caldă, solubil în acizi și hidroxid de amoniu. Se sintetizează pe baza reacției:

$$2\,Cu(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 2\,H_2O$$

Carbonatul normal de c. (II) nu s-a obținut;
*Azuritul*, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, carbonat bazic de c., masa mol. 344,67, cristale monoclinice, albastre, *d* 3,88, prin încălzire se descompune la 220°C, insolubil în apă rece, se descompune în apă caldă, solubil în hidroxid de amoniu și hidrogenocarbonat de sodiu. Se obține prin acțiunea dioxidului de carbon asupra malachitului (v. *Azurit*);
*Acetatul de* c. (II), $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, masa mol. 199,68, cristale prismatice, monoclinice, transparente, verzi, strălucitoare, puternic pleocroice, *d* 1,88, p.t. 115°C, se descompune la 240°C, solubilă în apă și eter. Se obține prin dizolvarea oxidului, sau carbonatului de c. în acid acetic. Prin răcire se poate separa și un pentahidrat $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 5H_2O$, cristale mari, transparente, albastre. S-au sintetizat numeroși acetați bazici de c., cum sînt: $Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2$; $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 2Cu(OH)_2$; $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$;

$2Cu(CH_3COO)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot 5H_2O$. Aceştia se livrează în comerţ sub formă de amestecuri de diferite compoziţii, în diferite nuanţe de verde pînă la albastru, fiind utilizaţi ca pigmenţi minerali în vopsele de ulei sau de apă. Sînt insolubili în apă, uşor solubili în acizi minerali şi ape amoniacale. În amestec cu $As_2O_3$, acetaţii bazici de c. formează *verdele de Schweinfurt*, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3CuAs_2O_4$, denumit şi *verde de Paris*, *verde de Viena*, *verde englezesc* etc., verde ca smaragdul, insolubil în apă cu care hidrolizează încet; se utilizează ca insecticid, rodenticid şi fungicid foarte puternic în agricultură. De asemenea se cunoaşte şi *verdele lui Scheele*;
*Combinaţiile complexe ale* **c.** (II) cuprind specii anionice şi cationice sau neutre cu numărul de coordinare 3, 4, 5 sau 6 şi structuri: tetraedrică, plan-pătratică, bipiramidă trigonală, piramidă pătratică şi octaedrică. Dintre aceştia menţionăm: $Rb[CuF_3]$, $K[CuCl_3]$, $Cs[CuBr_3]$, $K_2[CuF_4]$, $K_2[CuCl_4] \cdot 2H_2O$, $Cs_2[CuBr_4]$, $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$, $Na_2[Cu(OH)_4]$, $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$, $[Cu(en)_2]^{2+}$, $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$, $[Cu(dipy)_2]^{2+}$, $[CuCl_5]^{3-}$, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ etc. Cu (II) formează numeroşi complecşi chelatici în care **c.** este legat prin atomi de azot ca în $[Cu(en)_2]SO_4$, foarte stabil şi, în cîteva cazuri, prin sulf. În general, **c.** este legat de liganzi prin atomi de oxigen sau de oxigen şi azot;
*Chelaţi neutri.* Cu(II) formează numeroşi complecşi neutri dichelatici cu β-dicetonele şi analogii lor, insolubili în apă, dar solubili în solvenţi organici. Acetilacetonatul de **c.** (fig. 12) este o substanţă solidă, albastră, p.t. 230°C, sublimează sub p.t. De asemenea, se cunosc compuşi dichelatici cu glicina (glicocolul, $H_2N \cdot CH_2 \cdot COOH$), violet, albastru-intens, uşor solubil în apă (fig. 13), precum şi complexul cu disalicildioxima, foarte greu solubil. Complexul **c.** cu dimetilglioxima nu este izostructural cu cel de nichel. Este constituit din unităţi dimere unite prin legături între atomii de **c.** şi cei de oxigen ai grupei NOH (fig. 14). În această structură neplanară cu cele două inele înclinate unele faţă de altele cu 28°, **c.** realizează o geometrie de coordinare pătrat-piramidală.

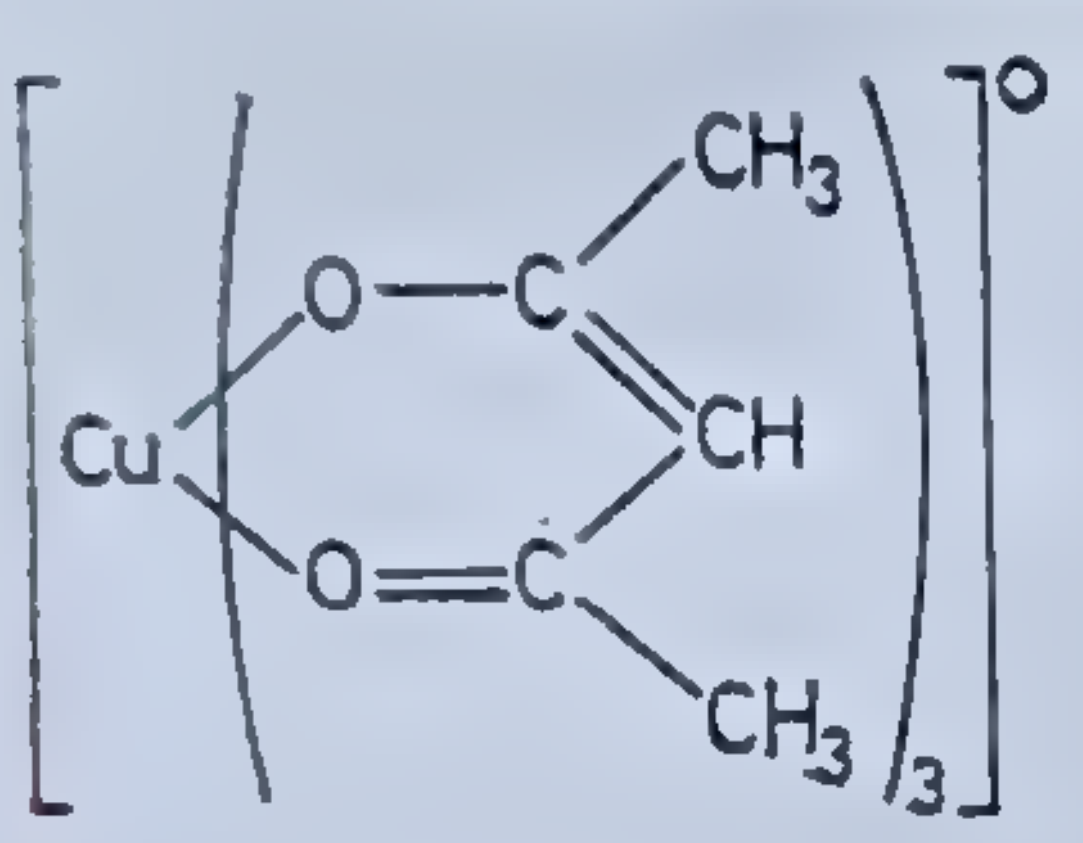


Fig. 12.

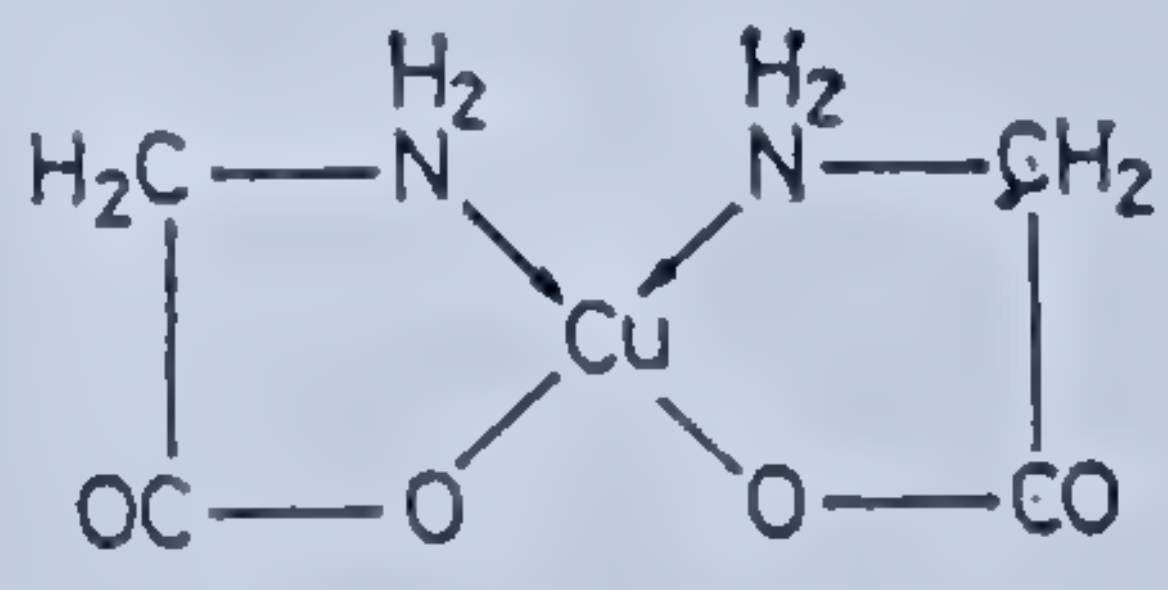


Fig. 13.

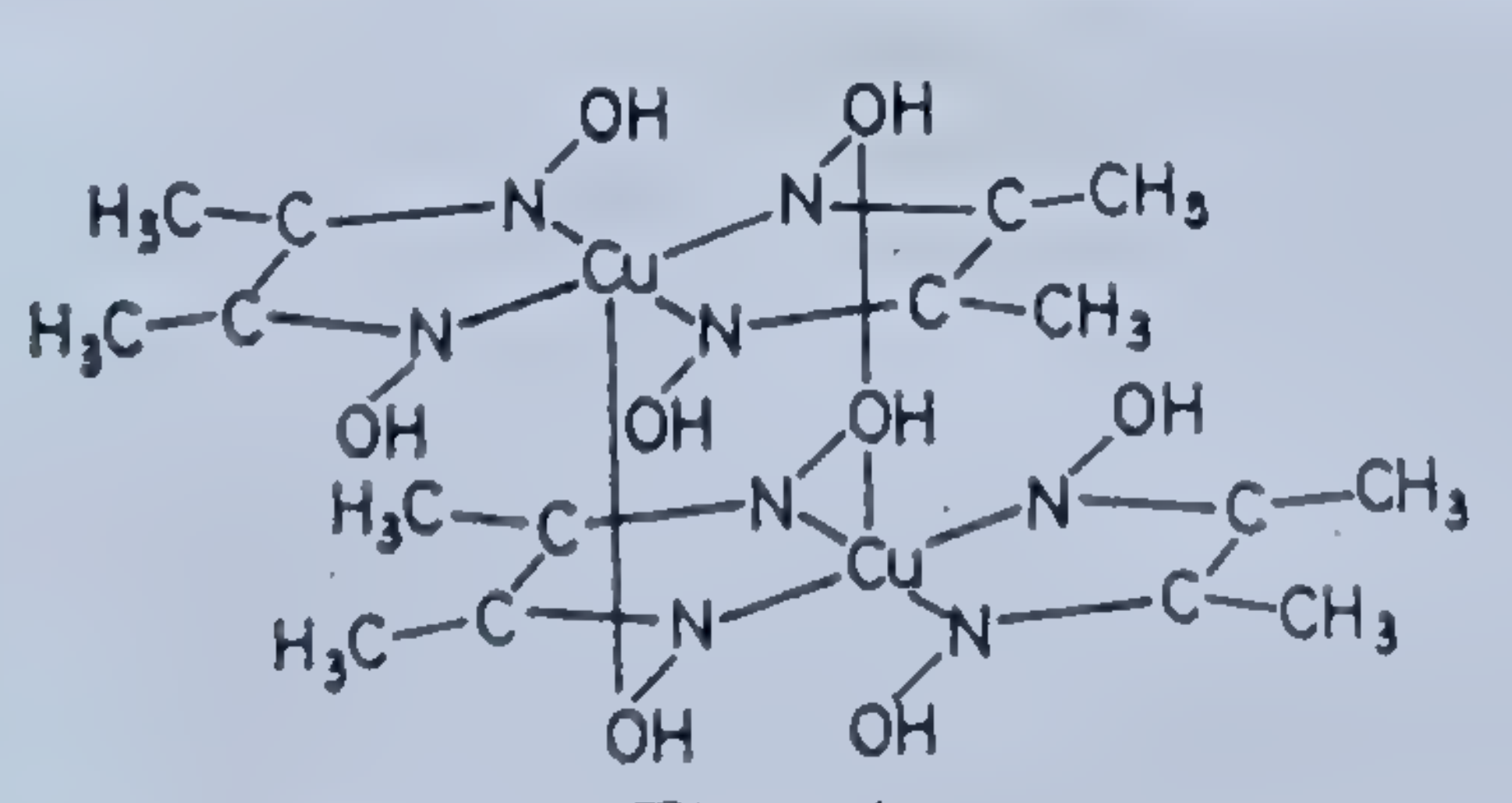
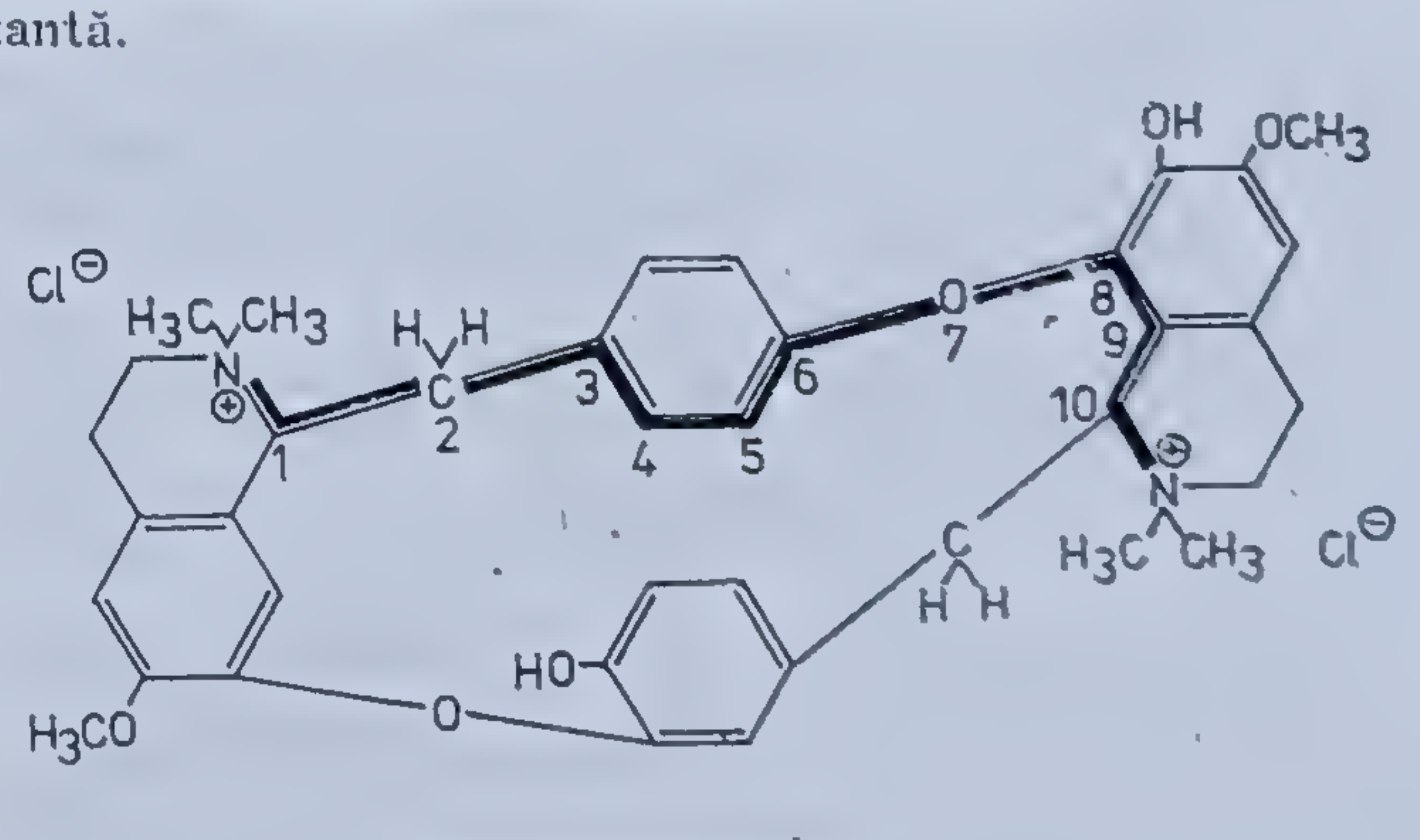


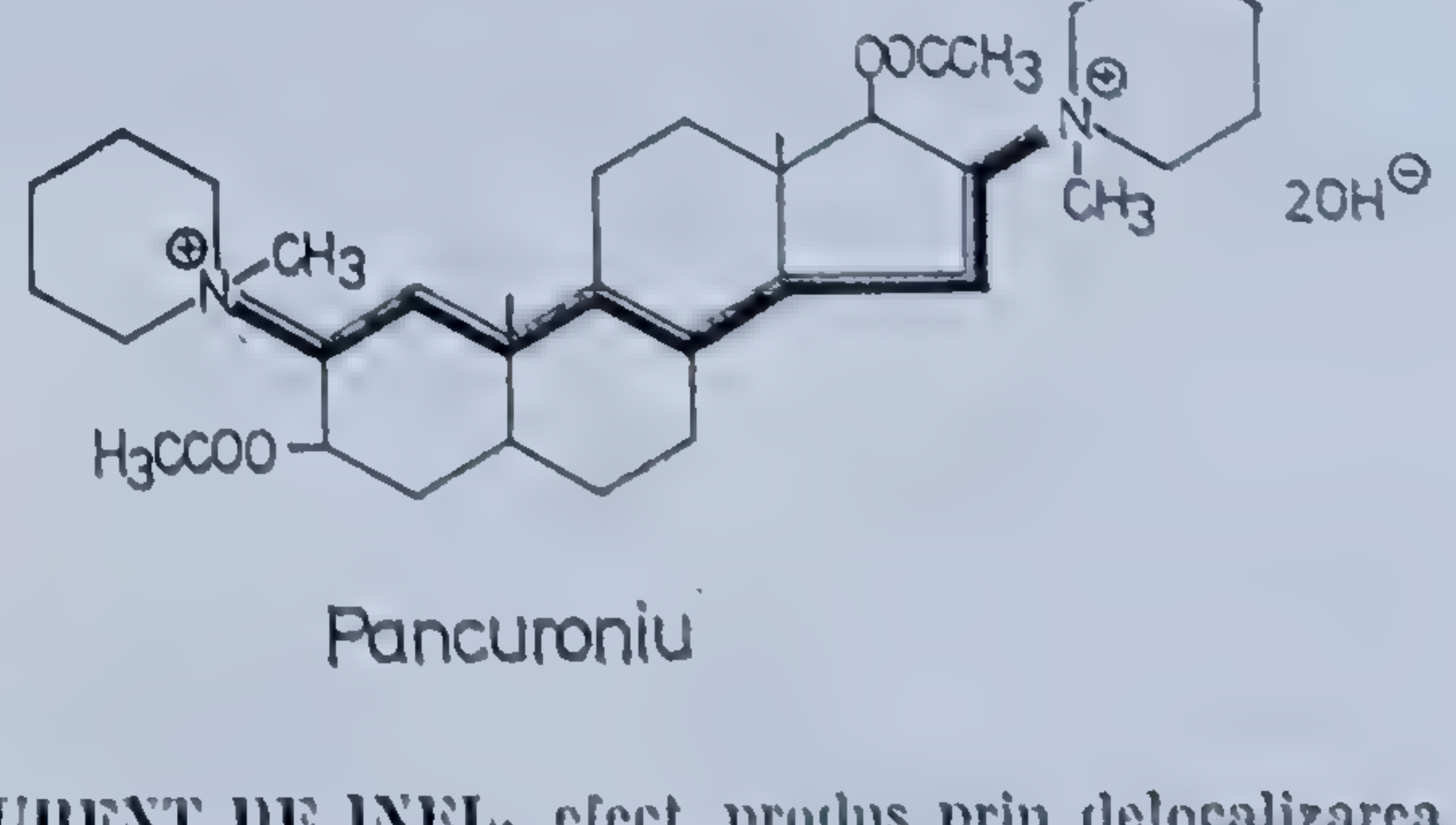
Fig. 14.

**Combinaţiile c. (III).** Ionul de **c.** (III) avînd configuraţia $d^8$, deci cu toţi electronii cuplaţi, formează combinaţii diamagnetice. Fiind un agent oxidant energic cu tendinţă de a trece în **c.** (II), combinaţiile sînt puţin stabile, existînd numai în stare solidă sau sub formă de complecşi;
*Oxidul de* **c.** *(III)*, $Cu_2O_3$, pulbere roşie închisă, cristalizată cu reţea de tip cuprit, la încălzire se descompune în CuO şi $O_2$, iar sub acţiunea acidului sulfuric degajă oxigen. Se obţine prin oxidarea $Cu(OH)_2$ cu $K_2S_2O_8$;
*Cupratul (III) de potasiu*, $KCuO_2$, cristale diamagnetice, albastre ca oţelul cu structură plan-pătratică; este descompus de acizii diluaţi în sare de **c.** (II) şi oxigen. Se prepară încălzind un amestec de CuO şi $KO_2$ în atmosferă de oxigen;
*Diperiodatocupraţii (III)*; $K_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 7H_2O$, verde şi $Na_7[Cu(IO_6)_2] \cdot 2H_2O$ brun, diamagnetici, agenţi oxidanţi energici, degajă oxigen prin acidulare. Se obţin prin oxidare anodică sau cu agenţi oxidanţi ($K_2S_2O_8$, KClO etc.) a unei soluţii puternic alcaline de sare de **c.** în prezenţa anionului periodat;
*Hexafluorocupratul (III) de potasiu*, $K_3[CuF_6]$, cristale verzi, paramagnetice. Se prepară prin acţiunea fluorului asupra unui amestec de $CuCl_2$ şi KCl încălzit la 250°C.

**CURARIZANTE,** substanţe chimice care determină paralizia muşchilor striaţi (scheletici), prin blocarea transmiterii excitaţiei de la nervi la muşchi, acţiune manifestată şi de alcaloidul (+)-tubocurarina din *Chondrodendron tomentosum*. Este cunoscut că transmiterea excitaţiei nervoase de la nerv la muşchi se face prin intermediul acetilcolinei, prin acţiune asupra receptorilor de la nivelul plăcii neuromotorii (*v. şi Acetilcolină*). După mecanismul de acţiune **c.** se împart în antidepolarizante şi depolarizante. *Antidepolarizantele*, denumite şi *pahicurare* (masă moleculară mare: (+)-tubocurarina, galamina, pancuroniu), intră în competiţie cu acetilcolina, suprimînd depolarizarea declanşată fiziologic de către aceasta. *Depolarizantele*, denumite şi *leptocurare* (masă moleculară mică: decametoniu, suxametoniu), au efect de prelungire a acţiunii acetilcolinei, prin faptul că legătura lor cu receptorii este mai stabilă şi nu sînt inactivate de către colinesterază (care în mod fiziologic inactivează acetilcolina. Acţiunea **c.** se manifestă în funcţie de o sensibilitate diferenţiată pentru diverse grupe musculare, dozele care determină relaxarea musculară fiind apropiate de cele care determină paralizia muşchilor respiratori. Chimic, **c.** prezintă două grupări de amoniu cuaternar la o distanţă de cca 14 Å, distanţă considerată optimă pentru acţiunea curarizantă.

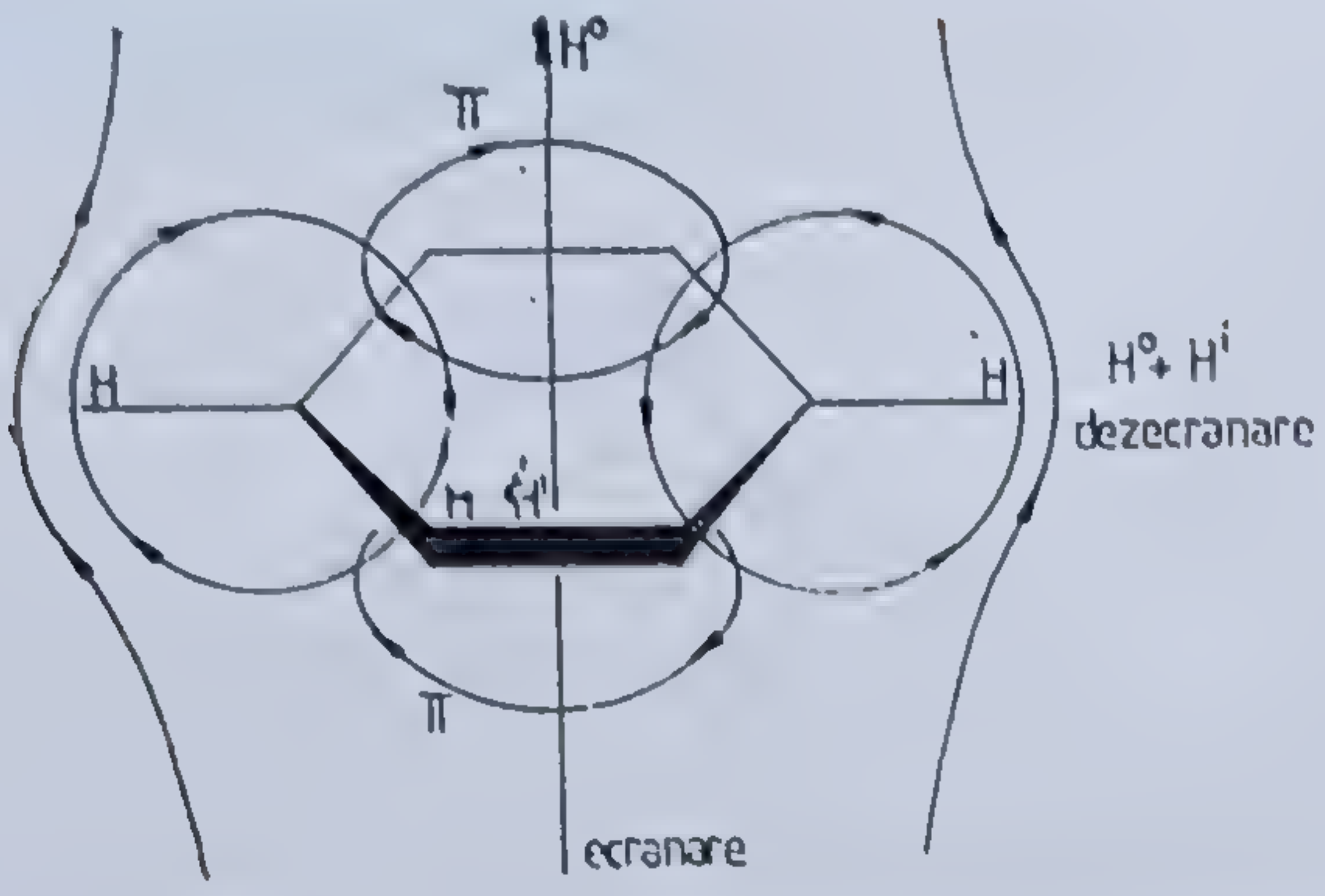


d-Tubocurarina

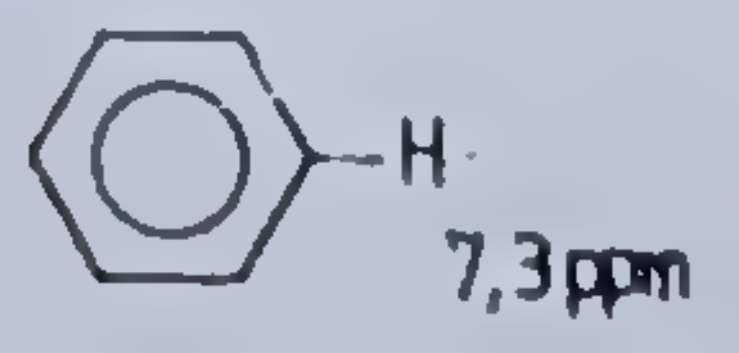


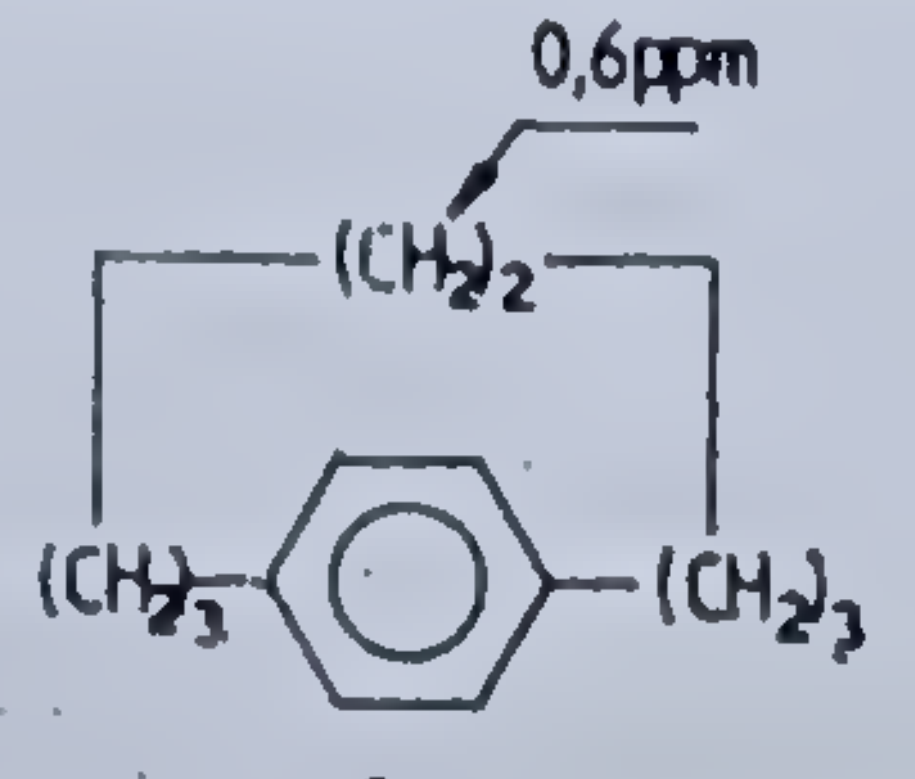
Pancuroniu

**CURENT DE INEL,** efect produs prin delocalizarea electronilor π. În sistemele conjugate ciclice, delocalizarea electronilor π produce un cîmp magnetic indus care determină ca în anumite direcţii să apară o creştere a anisotropiei diamagnetice, în timp ce pe alte direcţii geometrice anisotropia diamagnetică să scadă. Modelele teoretice care explică aceste schimbări se bazează pe ideea că electronii π determină prin circulaţia lor un **c. de i.** care induce cîmpuri magnetice. Dacă molecula de benzen este introdusă într-un cîmp magnetic $H^0$, precesia electronilor π induce un cîmp magnetic $H^i$, opus cîmpului magnetic aplicat $H^0$:



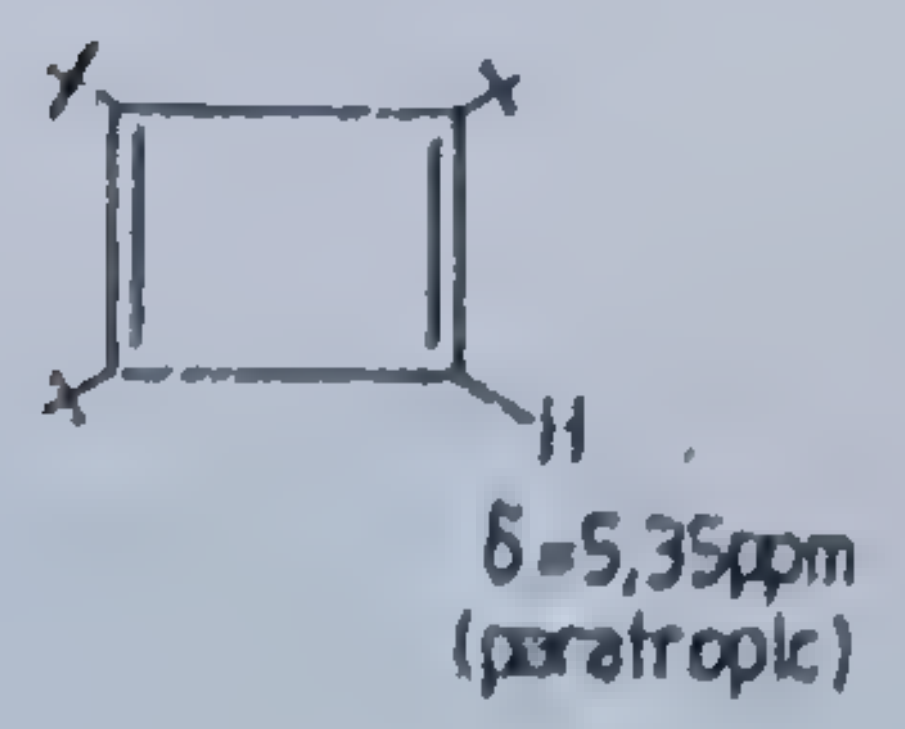
Cîmpurile magnetice rezultate într-un plan perpendicular pe planul moleculei de benzen au un exces de susceptibilitate magnetică. Spectroscopia de $^1$H RMN este în prezent o bună metodă experimentală pentru a testa **c. de i.**; protonii aflați în planul inelului benzenic sînt mai dezecranați, în timp ce protonii aflați deasupra planului moleculei apar mai ecranați (v. deplasarea chimică $\delta = 0{,}6$ ppm în cazul ciclofanului **1**):

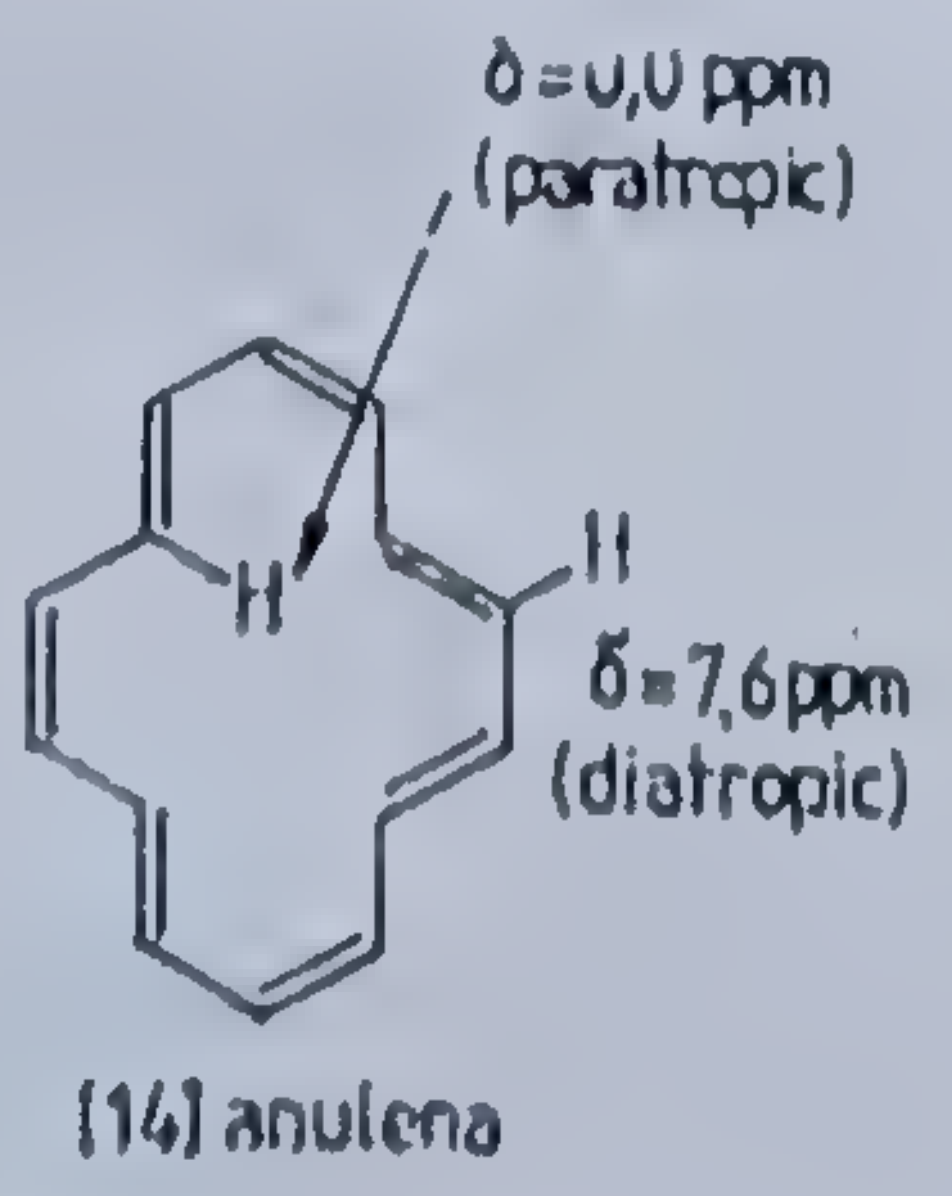




**1**

Calculele de efecte de ecranare magnetică rezultate ca urmare a efectelor electronilor $\pi$ din moleculele aromatice au fost inițiate de Pople (1956). În modelul Pople cîmpul magnetic secundar asociat **c. de i.** rezultă dintr-un dipol magnetic punctual situat deasupra planului nucleului benzenic. Modelele Wangh și Fessenden (1957) și Johnson și Bovey (1958) consideră un **c. de i.** situat la 0,7 Å de ambele părți ale nucleului benzenic. Calculele mecanicei clasice și mecanic-cuantice au fost utilizate intens pentru interpretarea deplasărilor chimice ale protonilor din compușii mono- și policiclici aromatici, non-benzenoidici și compuși aromatici heterociclici. Deși conceptul de **c. de i.** nu explică în întregime excesul de diamagnetism pe direcțiile perpendiculare pe nucleul benzenic, totuși oferă chimistului organician o metodă semicantitativă asupra modului cum electronii $\pi$ contribuie la ecranarea sau dezecranarea unor protoni învecinați. **C. de i.** determină compușii cu 4n electroni $\pi$ să prezinte paratropicitate în spectrul $^1$H RMN (deplasarea semnalului spre cîmpuri relativ înalte), iar în anulenele [4n + 2] diatropicitate. Pe de altă parte, ciclooctatetraena și [10] anulena, fiind molecule neplane, sînt atropice. Exemple:





[14] anulena

**C. de i.** nu este o proprietate exclusivă a sistemelor $\pi$. Ciclurile de trei atomi și, în mod special, ciclopropanul, deși este un sistem $\sigma$, prezintă **c. de i.** Protonii aflați deasupra planului inelului sînt ecranați. Astfel se explică deplasarea chimică foarte ecranată ($\delta = 0{,}22$ ppm) a înșiși protonilor ciclopropanici.

**CURGERE v. DINAMICA FLUIDELOR**

**CURGERE BIFAZICĂ**, fenomen de curgere în care sînt implicate două faze fluide sau una solidă și una fluidă (v. *Dinamica fluidelor* pentru o definiție a curgerii). **C. b.** constituie și un capitol al mecanicii fluidelor, care studiază fenomenele de transfer de moment în sisteme bifazice. Aria largă de aplicabilitate a **c.b.** în chimie și în ingineria chimică rezultă din tabelul 1. Pentru aspecte legate de **c.b.** însoțită de alte fenomene de transfer (de masă, de căldură) v. *Cataliză*, *Difuziune*, *Evaporare* etc.

**Modele fizice pentru c.b.** Domeniul **c.b.** constituie un exemplu de aplicare practică a unor fenomene care nu sînt pe deplin elucidate teoretic. Încercările de explicare a observațiilor experimentale merg în paralel cu acumularea unor noi asemenea observații care confirmă sau nu studiile teoretice. Pentru inginerul chimist, semnificativ pentru procesele care implică **c.b.** este modul de constituire, forma și evoluția interfeței, aici fiind localizate cu preponderență obstacolele la transferul de moment, de masă, de căldură. În principiu, există posibilitatea unei tratări teoretice complete a **c.b.**, utilizînd ecuațiile generale ale dinamicii fluidelor, precum și cele ale altor fenomene de transfer prezente. Modelul matematic este structurat în două secțiuni, corespunzînd fiecărei faze a sistemului în **c.b.** și completat cu condiții inițiale și la limită corespunzătoare (v. *Conducție termică*, *Convecție termică*, *Difuziune*, *Dinamica fluidelor* pentru ecuațiile fenomenelor de transfer respective). Interfața este frontiera celor două faze. În aceste condiții sînt studiate **c.b.** în sisteme simple (bule sau picături izolate, curgeri în film etc.). Dificultățile care fac ca sistemele mai complexe să nu poată fi abordate astfel provin din faptul că interfața nu-și păstrează, în general, forma și individualitatea. Bulele și picăturile se unesc (v. *Coalescență*) și se redispersează în cursul unor procese de natură statistică, aleatoare. Pe de altă parte, procesele din vecinătatea interfeței și la suficientă depărtare de aceasta sînt calitativ deosebite (v. *Strat limită*), astfel că utilizarea relațiilor generale ale fenomenelor de transfer nu este necesară. În mod obișnuit, studiul **c.b.** presupune:

— recunoașterea regimului de curgere și, eventual, stabilirea unui model fizic al acestui regim. Termenul *regim de curgere* reunește în acest caz caracteristicile semnificative ale curgerii în sistemele bifazice, ca de exemplu, curgere unidirecțională, regim staționar sau nestaționar, **c.b.** cu dispersia uneia sau alteia dintre faze, starea de turbulență a fiecărei faze etc. (v. și *Dinamica fluidelor*).

— caracterizarea cantitativă a **c.b.** (vitezele fazelor, căderi de presiune, mărimea interfeței). Aceasta se face, în general, utilizînd metode empirice sau semiempirice pentru obținerea unor corelații simple, cu valabilitate restrînsă, între mărimile semnificative ale fenomenului. Caracterizarea cantitativă a **c. b.** este deci bazată pe o înțelegere aproximativă sau, uneori chiar ignoră substratul fizic. Literatura consemnează existența unui mare număr de ecuații pentru **c.b.**, cele mai multe pentru sistemul aer-apă, pentru domenii limitate ale rapoartelor debitelor fazelor și pentru conducte de geometrie și dimensiuni specifice (cazul obișnuit îl constituie studiile în conducte rectilinii, cu secțiune circulară, de diametre sub 0,1 m). Erorile de 100% sînt obișnuite, iar extrapolarea rezultatelor este dificilă. O piedică majoră în realizarea unor modele fizice generale constă în deosebirile mari existente între **c.b.** în sisteme fluid-fluid (gaz-lichid, lichid-lichid) și **c. b.** în sisteme ce implică o fază solidă (gaz-solid, lichid-solid). Pentru sistemele fluid-fluid, rolul tensiunii superficiale în generarea interfeței este hotărîtor. În sisteme fluid-solid, discrepanța mare între densitățile fazelor provoacă sedimentarea solidului, iar structura particulară a fazei solide face ca interfața să fie altfel definită (particulele solide, spre deosebire de bule sau picături, își păstrează, în general, forma și individualitatea, deși fenomene cum sînt aglomerarea, dezagregarea, reacția chimică pot influența interfața și **c.b.**).

*Tabelul 1*

**Clasificarea domeniului curgerilor bifazice**

| Criteriul de clasificare | Grupe de clasificare | Exemple de aplicații |
|---|---|---|
| Natura fazelor în curgere | gaz-lichid | — aerosoli<br>— combustie<br>— absorbție<br>— vaporizare<br>— condensare<br>— reacții gaz-lichid |
| | lichid-lichid | — extracție<br>— coloizi<br>— emulsii<br>— reacții eterogene lichid-lichid |
| | solid-gaz | — fluidizare<br>— combustie<br>— transport pneumatic<br>— uscare<br>— sedimentare |
| | solid-lichid | — cristalizare<br>— suspensii<br>— filtrare<br>— sedimentare |
| Natura fenomenelor asociate curgerii | curgere cu transfer de proprietate | — transfer termic, de masă, reacție chimică în sisteme eterogene |
| | curgere fără transfer de proprietate | — transportul substanțelor |
| Cauza care provoacă curgerea | mișcarea liberă a unei faze | — sedimentare<br>— mișcarea bulelor în lichide în fierbere |
| | mișcare datorată unei cauze exterioare | — curgeri provocate de pompe, ventilatoare, gaz-lift |

**C.b. În sisteme gaz-lichid.** O descriere calitativă a fenomenelor care au loc la curgerea apei și aerului, în echicurent, într-o conductă rectilinie, de secțiune circulară, de diametru de 0,025 m, este redată în fig. 1. Axele de coordonate sînt vitezele fictive (superficiale) ale fazelor, calculate în condițiile în care fiecare dintre faze s-ar deplasa ocupînd întreaga secțiune a conductei. La viteze mici ale ambelor faze, acestea alcătuiesc două mase continue, despărțite de o interfață practic plană (curgere stratificată, fig. 1, *a*). Oscilațiile interfeței sînt amortizate de forțele datorate viscozității. Dacă viteza uneia dintre faze crește, curgerea devine instabilă (instabilitate Kelvin-Helmholtz). Oscilațiile interfeței sînt întreținute și amplificate. Apar unde (valuri) a căror viteză de propagare diferă de viteza medie de deplasare a lichidului (fig. 1, *b*, *c*, *d*). Pe măsură ce viteza lichidului crește, amplitudinea valurilor crește, acestea ajungînd, la un moment dat, să ocupe, pe o lungime limitată, întreaga secțiune a conductei. Lichidul își păstrează caracterul de masă continuă, dar gazul este divizat în bule mari care, datorită turbulenței pot fi divizate în continuare (fig. 1, *e*, *f*, *g*, *h*). La viteze mari ale lichidului și mici ale gazului, bula, pistonul gazos, este dispersat în bule de dimensiuni mici, în comparație cu diametrul conductei (fig. 1, *i*). Dacă, în aceste condiții, viteza gazului crește la rîndul său, se formează spume care ocupă parțial (fig. 1, *j*) sau total (fig. 1, *k*) secțiunea conductei. Dacă, la valori mici sau moderate ale lichidului, este crescută viteza gazului, coalescența bulelor mari de gaz reușește să restabilească continuitatea acestei faze (curgeri inelare). Lichidul curge sub forma unui film aderent suprafeței interioare a conductei, lăsînd liber spațiul axial prin care circulă gazul. Se remarcă prezența picăturilor în

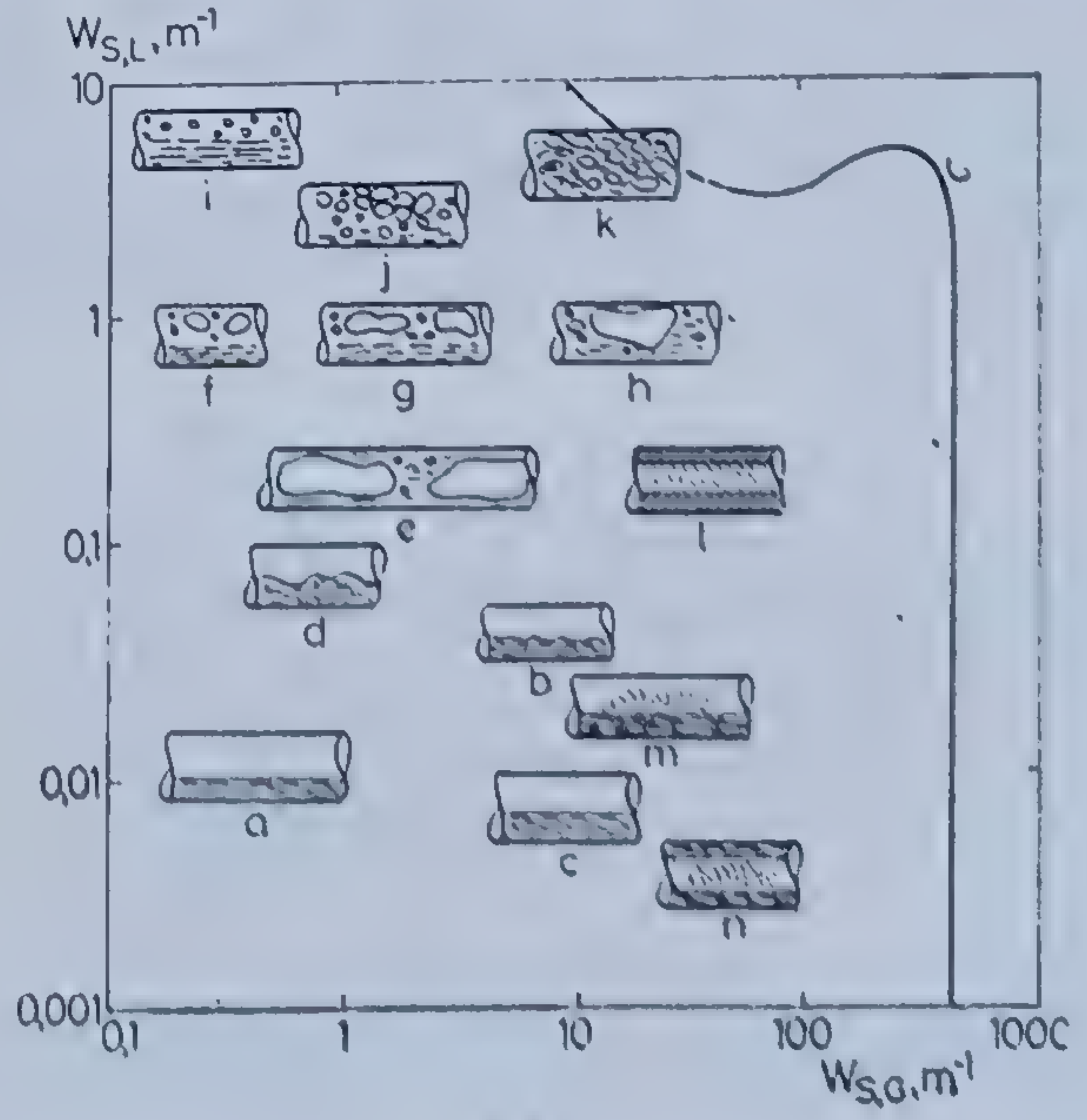


Fig. 1.

gaz şi a bulelor mici în lichid. Grosimea filmului de lichid nu este uniformă pe secţiunea conductelor orizontale, datorită efectelor gravitaţiei (fig. 1, *l*, *m*). La debite mici de lichid, acesta este chiar insuficient pentru a constitui un film continuu (curgere cu vine de lichid). La viteze foarte mari ale uneia sau ale ambelor faze apar fenomene similare barierei sonice observate la curgerile monofazice (v. *Dinamica fluidelor*). Domeniul situat la dreapta curbei *C* (în fig. 1), nu poate fi explorat, din această cauză, fără eforturi speciale. Se menţionează că, în **c.b.** viteza limită a gazului poate fi relativ mult mai mică decît viteza sunetului, dacă viteza lichidului este mare. Fenomenele care însoţesc **c.b.** în conducte înclinate şi verticale sînt, în multe privinţe, similare celor descrise pentru conducte orizontale. Ele sînt reprezentate în fig. 2.

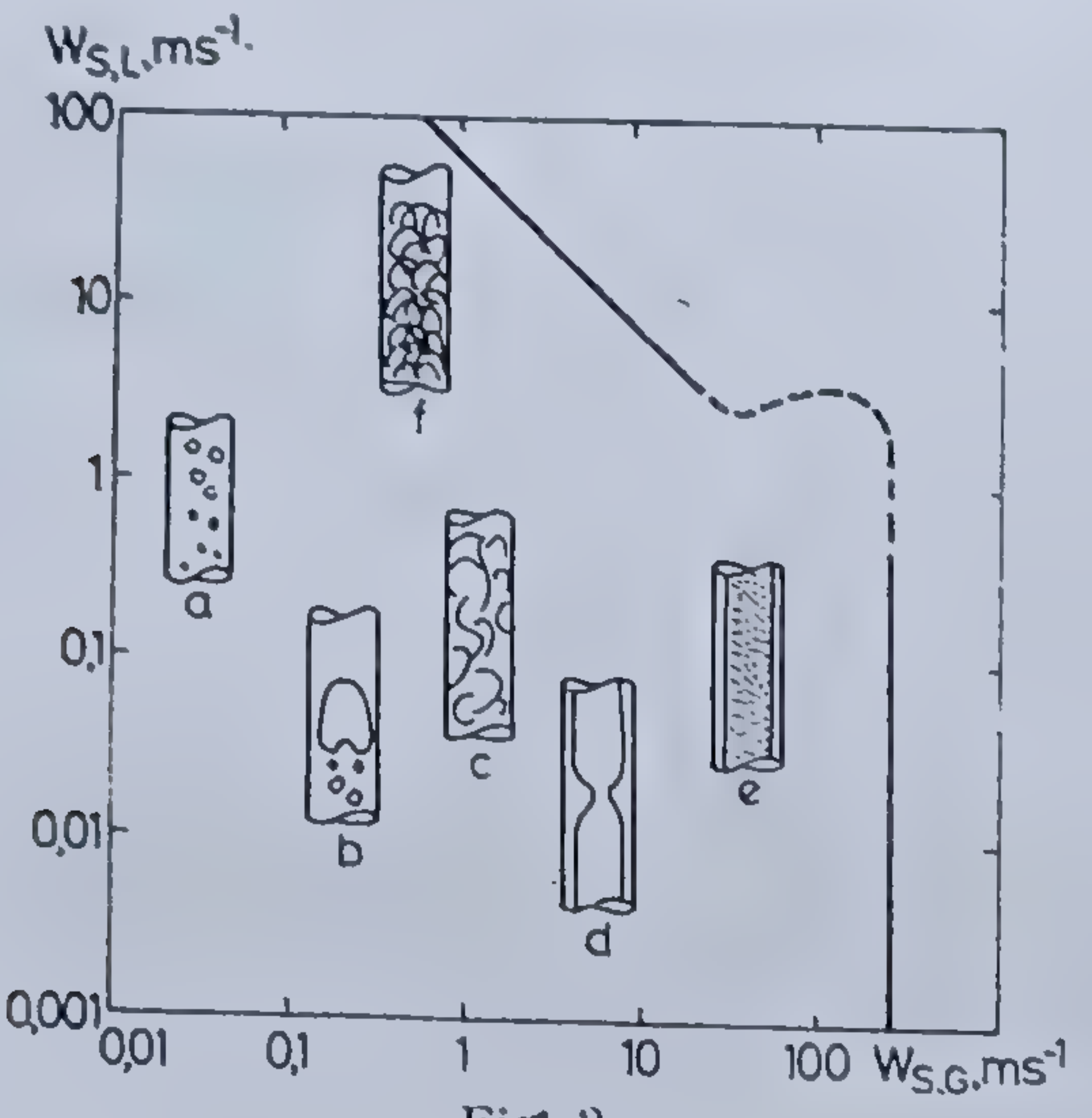


Fig. 2.

Deosebirile apar datorită influenţei pe care o pot avea în acest caz forţele de gravitaţie. Debite mici de gaz, în comparaţie cu lichidul, conduc la **c.b.** cu bule mici. Acestea cresc pînă ating dimensiunile diametrului conductei (pistoane). Forma acestor bule mari este caracteristică (cap sferic) (fig. 2, *b*). Creşterea vitezei lichidului duce la creşterea turbulenţei (fig. 2, *c*) şi formarea spumei (fig. 2, *f*). Creşterea debitului de gaz provoacă coalescenţa bulelor mari de gaz şi reconstituirea caracterului de masă continuă al acestuia. Lichidul curge sub forma unui film, pe pereţii conductei, film de grosime practic constantă pe întreaga circumferinţă. În lungul conductei, grosimea filmului poate fi diferită (film pulsat, fig. 2, *d*) sau constantă (fig. 2, *e*). Şi aici se remarcă prezenţa picăturilor de lichid în gaz şi a bulelor mici de gaz în filmul de lichid. Extrapolarea observaţiilor calitative prezentate, pentru alte sisteme bifazice, este prezentată în fig. 3, valabilă pentru **c.b.** în conducte rectilinii, orizontale (diagrama Baker). Abscisa graficului este $k_1G_l/G_g$ iar ordonata $k_2G_g$. Coeficienţii $k_1$ şi $k_2$ includ proprietăţile fluidelor din sistemul bifazic considerat:

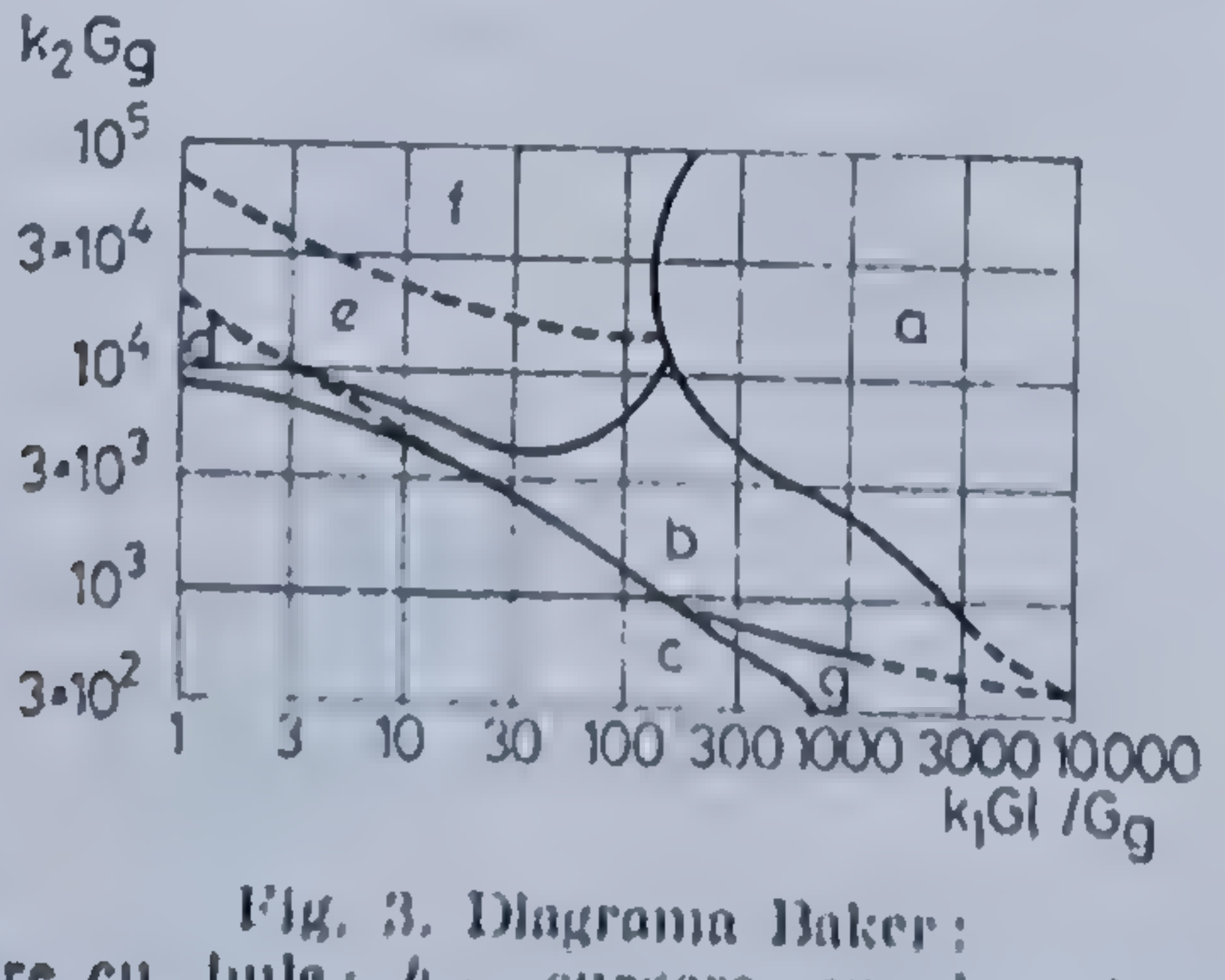


Fig. 3. Diagrama Baker:
*a* — curgere cu bule; *b* — curgere cu dopuri de lichid; *c* — curgere stratificată; *d* — curgere ondulată; *e* — curgere inelară; *f* — curgere dispersă.

$$k_1 = 2{,}11 \cdot 10^{-6} \frac{\rho_g^{0,5}\,\rho_l^{7/6}}{\eta_l^{1/3}\,\sigma} \qquad (1)$$

$$k_2 = 34{,}65\,\frac{1}{\sqrt{\rho_g\,\rho_l}} \qquad (2)$$

O diagramă similară a fost propusă de Griffith pentru **c.b.** în conducte verticale.

*Gaz-lift.* Insuflarea unui curent de gaz într-un lichid la baza unei conducte verticale cufundată în lichid provoacă antrenarea lichidului şi crearea unei turbulenţe importante. Principiul, prezentat în fig. 4, este folosit în reactoarele gaz-lichid (v. *Reactoare gaz-lichid*) şi la pomparea lichidelor, suspensiilor sau chiar la transportarea unor corpuri solide mari (v. *Pompe pentru lichide*). Coloana de gaz şi lichid are densitatea mai redusă decît lichidul. Pomparea se bazează pe ridicarea, pe principiul vaselor comunicante, a dispersiei gaz-lichid, într-o conductă afundată în lichid.

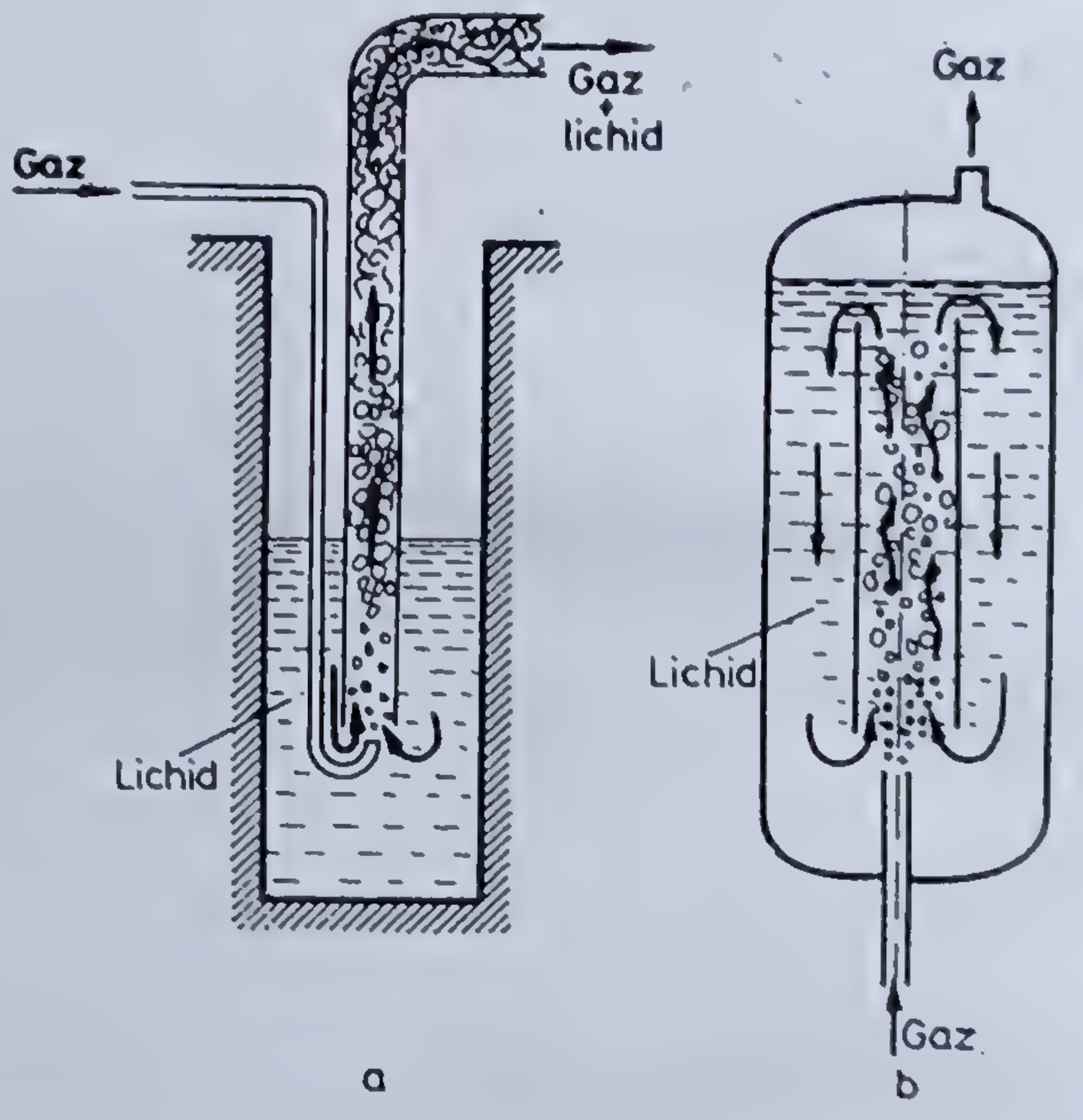


Fig. 4. Gaz-lift:
*a* — folosit la pomparea fluidelor; *b* — folosit în reactoarele gaz-lichid

**C.b.** *în sisteme gaz-lichid, cu rapoarte variabile gaz-lichid.* Fenomenul este prezent la **c.b.** în conducte verticale unde forţele gravitaţională şi arhimedică provoacă o alunecare a fazelor, una pe lîngă cealaltă. La diferite înălţimi faţă de baza conductei, raportul gaz/lichid este astfel diferit. Aceleaşi caracteristici le are curgerea lichidelor în fierbere sau a vaporilor care condensează, în conducte orizontale sau verticale. În masa de lichid în fierbere se formează în permanenţă bule, indiferent de raportul debitelor fazelor.

*Instabilitate la* **c.b.***gaz-lichid.* La **c.b.** stratificată apar şi se dezvoltă unde sau valuri (instabilitate Kelvin-Helmholtz). Fluidul din partea convexă are o viteză mai mare, curgînd printr-o secţiune mai mică. Fenomenul este invers pe partea concavă (fig. 5). Conform ecuaţiei lui Bernoulli, creşterea vitezei provoacă scăderea presiunii pe partea convexă, ceea ce face ca instabilitatea să se amplifice. Fenomenul este întîlnit şi la **c.b.** în sisteme lichide.

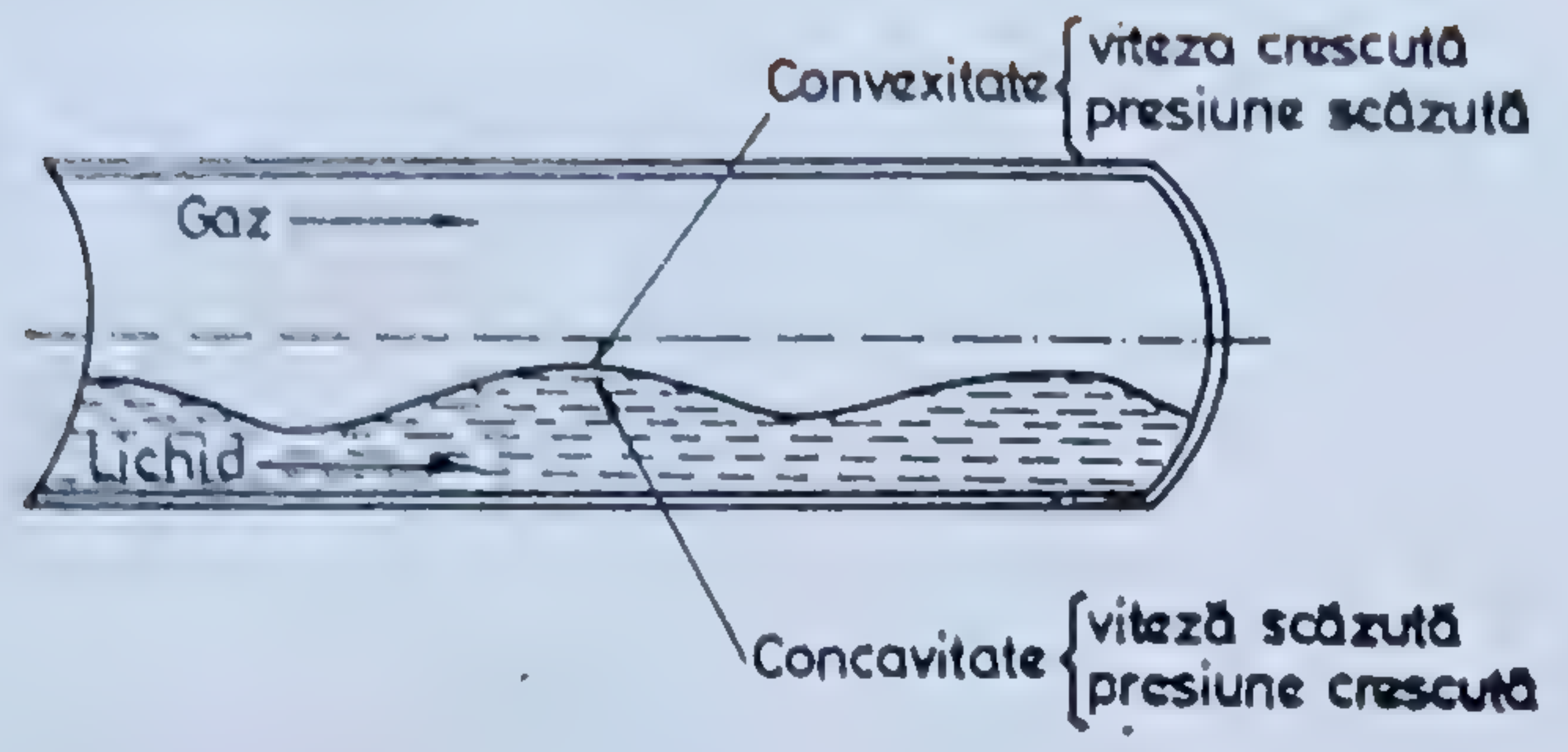


Fig. 5. Instabilitate Kelvin-Helmholz la curgerea bifazică într-o conductă orizontală.

**C.b. în sisteme lichid-lichid.** Dacă fazele sînt de densități sensibil diferite, sistemul tinde spre o stratificare, sub acțiunea gravitației și în absența fenomenelor de miscibilitate reciprocă. În sisteme lichide imiscibile, de densități apropiate, au fost observate experimental aceleași fenomene ca în **c.b.** a sistemelor gaz-lichid (curgere stratificată, cu picături mari, curgere inelară etc.).

*Deplasare*. Utilizarea unui lichid de viscozitate mică pentru deslocuirea unui lichid de viscozitate mare aflat într-un recipient sau o conductă prezintă adesea un gen caracteristic de instabilitate (deplasare în vîne de lichid). Neuniformitățile interfeței dintre faze se amplifică formînd mici intrînduri ale lichidului puțin viscos în masa mai viscoasă. Aceste regiuni prezintă o cădere de presiune mai mică la curgere și lichidul puțin viscos va curge cu precădere prin aceste vîne care se prelungesc în lichidul mai viscos și ating ieșirea din conductă sau recipient. Operația de deslocuire a lichidului mai viscos nu poate avea loc în aceste condiții. Fenomenul este întîlnit în instalațiile de obținere sau prelucrare a uleiurilor, lubrifianților etc. Este combătut printr-o alegere judicioasă a lichidului folosit pentru deslocuire și prin supravegherea parametrilor la care decurge această operație (viteza de deplasare, temperatură etc.).

**C.b. în sisteme gaz-solid.** Pentru o descriere detaliată a fenomenelor v. *Fluidizare*. Faza solidă este uniform dispersată în gaz dacă viteza gazului este mare, particulele solide au densitate mică, iar raportul debitelor solidului și gazului este redus. La viteze mici ale gazului sau dacă raportul debitelor fazelor este mare, o bună parte a solidului sedimentează formînd un strat compact, cu suprafața vălurită (dune). Viteza minimă de antrenare în conducte orizontale, utilă în calculul instalațiilor de transport pneumatic, este un parametru dificil de caracterizat cu exactitate. Dalla Valle a propus următoarea corelație:

$$w_a = 83{,}7\left(\frac{\rho_s}{\rho_s + 1000}\right) D_s^{0{,}4} \qquad (3)$$

în care $D_s$ este diametrul maxim al particulelor de transportat. Orientativ, viteza de antrenare, pentru sisteme gaz-solid în care raportul fazelor (solid/gaz) este inferior lui 10, are valori de cca 12—20 m/s. La rapoarte solid/gaz de peste 20, viteza minimă de antrenare este de cca 7—9 m/s. Rapoartele fazelor sînt exprimate în rapoarte de debite gravimetrice.

**C. b. în sisteme lichid-solid.** Forțele gravitaționale provoacă sedimentarea particulelor solide. Acestea rămîn suspendate în lichid numai la turbulențe mari (viteze mari, amestecare) sau dacă dimensiunile sînt mici (2—3 mm). Sedimentarea este totuși prezentă și în aceste cazuri și are o influență importantă asupra căderilor de presiune.

**Pierderi de presiune în c. b.**

1. Pentru *sisteme gaz-lichid* se recomandă metoda Martinelli și Lockhart, semiempirică. Curgerea sistemelor bifazice gaz-lichid este caracterizată de patru regimuri de curgere: gaz și lichid în curgere turbulentă, $(t-t)$; lichid în curgere turbulentă, gaz în curgere viscoasă (laminară), $(t-v)$; lichid în curgere viscoasă, gaz în curgere turbulentă, $(v-t)$; gaz și lichid în curgere laminară $(v-v)$. Ipotezele principale ale metodei sînt: structura curgerii este aceeași pe toată lungimea conductei; căderea de presiune statică este aceeași pentru ambele faze și nu este influențată de structura curgerii; nu au loc variații mari de presiune (ca de exemplu la curgeri cu pistoane de gaz sau lichid); nu există căderi de presiune radiale (curgerile nu sînt stratificate).

Pierderea de presiune datorată frecărilor este dedusă din relația:

$$\frac{\Delta p}{L} = \Phi^2_{l(g)}\left(\frac{\Delta p}{L}\right)_{l(g)} \qquad (4)$$

pentru unitatea de lungime de conductă. $(\Delta p/L)_{l(g)}$ este pierderea de presiune raportată la o unitate de lungime de conductă, dată de una dintre faze, dacă ar curge singură în conductă. Ea se calculează cu relațiile pentru curgerea monofazică (v. *Dinamica fluidelor*). Parametrul Φ este reprezentat în fig. 6, în funcție de variabila $X$ și în tabelul 2. Variabila $X$ este definită ca:

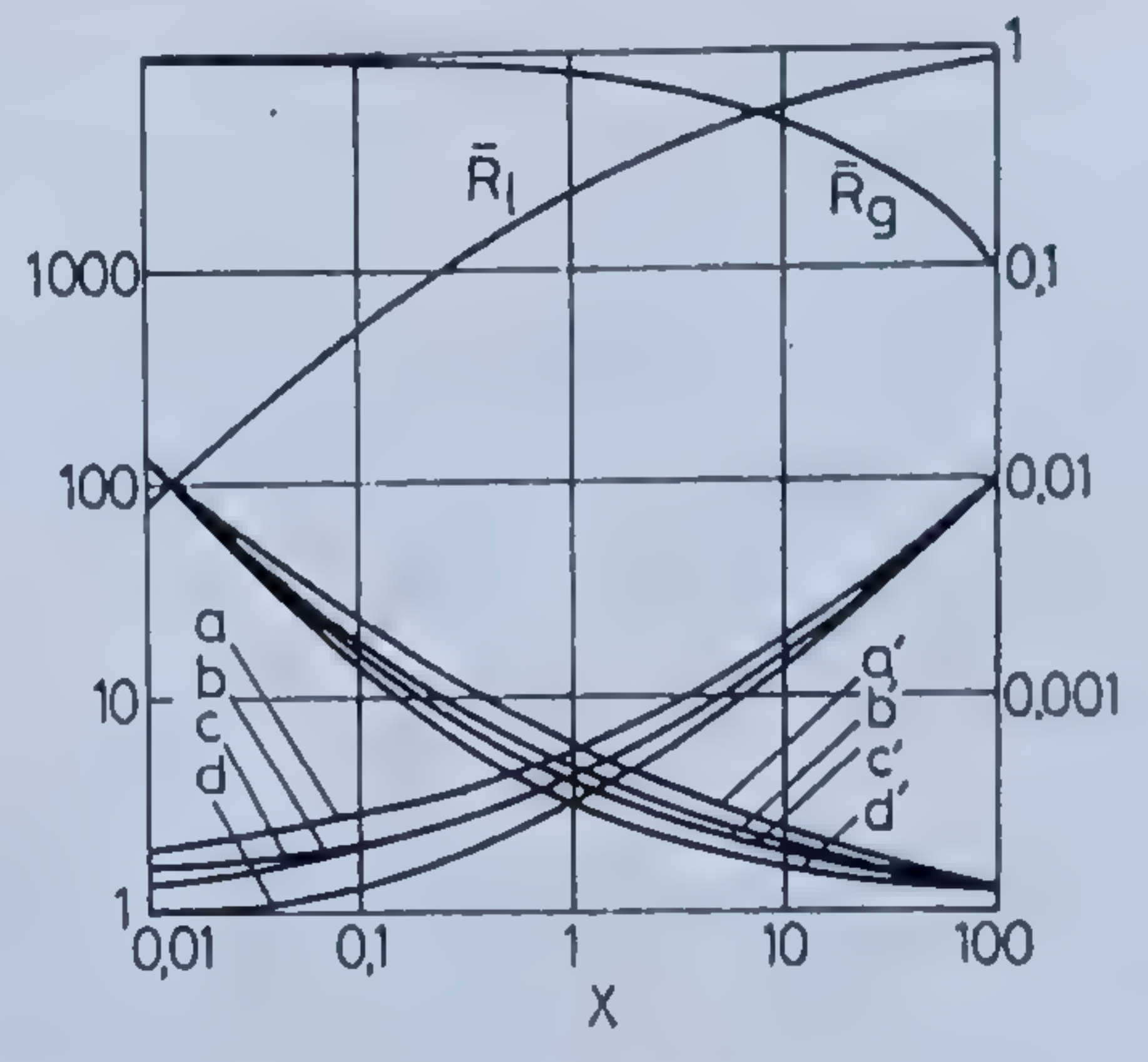


Fig. 6. Parametrul Φ în funcție de $X$:
$a - \Phi_{GTT}$; $b - \Phi_{GTV}$; $c - \Phi_{GVT}$; $d - \Phi_{GVV}$; $a' - \Phi_{LTT}$;
$b' - \Phi_{LTV}$; $c' - \Phi_{LVT}$; $d' - \Phi_{LVV}$.

$$X = \left(\frac{\mathrm{Re}_g^m}{\mathrm{Re}_l^n}\cdot\frac{c_l}{c_g}\cdot\frac{G_l^2}{G_g^2}\cdot\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{0{,}5} \qquad (5)$$

unde

$$\mathrm{Re}_l = \frac{4G_l}{\pi d_i \eta_l}; \quad \mathrm{Re}_g = \frac{4G_g}{\pi d_i \eta_g}. \qquad (6)$$

cu $d_i$, diametrul interior al conductei și exponenții $m$, $n$ și factorii $c_l$, $c_g$ dați în tabelul 3.

2. Pentru *sisteme gaz-solid* v. *Fluidizare*.

3. Pentru *sisteme lichid-solid*, căderile de presiune sînt cu puțin mai mari ca în sisteme lichide monofazice, la viteze mari ale fazelor. La viteze mari și particule fine de solid căderile de presiune sînt inferioare celor de la curgerea monofazică, probabil datorită micșorării turbulenței lichidului, în prezența particulelor solide. Pe măsură ce viteza suspensiei este redusă, căderea de presiune scade pînă la un minim, păstrîndu-se o discrepanță față de căderea de presiune pe care ar prezenta-o lichidul singur, discrepanță care crește, pe măsură ce viteza suspensiei scade. După atingerea minimumului, căderea de presiune se mărește odată cu micșorarea vitezei suspensiei, datorită sedimentării solidului care colmatează o fracțiune din aria de curgere.

*Tabelul 2*

**Valorile parametrilor $\Phi_{l(g)}$ și $\bar{R}_{l(g)}$ în funcție de X**

| | Toate mecanismele | | Turbulent-turbulent | | Laminar-turbulent | | Turbulent-laminar | | Laminar-laminar | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| X | $\bar{R}_l$ | $\bar{R}_g$ | $\Phi_l$ | $\Phi_g$ | $\Phi_l$ | $\Phi_g$ | $\Phi_l$ | $\Phi_g$ | $\Phi_l$ | $\Phi_g$ |
| 0,01 | | | 128 | 1,28 | 120 | 1,2 | 112 | 1,12 | 105 | 1,05 |
| 0,02 | | | 68,4 | 1,37 | 64 | 1,28 | 58 | 1,16 | 53,5 | 1,07 |
| 0,04 | | | 38,5 | 1,54 | 34 | 1,36 | 31 | 1,24 | 38 | 1,12 |
| 0,07 | 0,04 | 0,96 | 24,4 | 1,71 | 20,7 | 1,45 | 19,3 | 1,35 | 17 | 1,19 |
| 0,1 | 0,05 | 0,95 | 18,5 | 1,85 | 15,2 | 1,52 | 14,5 | 1,45 | 12,4 | 1,24 |
| 0,2 | 0,09 | 0,91 | 11,2 | 2,23 | 8,9 | 1,78 | 8,7 | 1,74 | 7 | 1,4 |
| 0,4 | 0,14 | 0,86 | 7,05 | 2,83 | 5,62 | 2,25 | 5,5 | 2,2 | 4,25 | 1,7 |
| 0,7 | 0,19 | 0,81 | 5,04 | 3,53 | 4,07 | 2,85 | 4,07 | 2,85 | 3,08 | 2,16 |
| 1 | 0,23 | 0,77 | 4,2 | 4,2 | 3,48 | 3,48 | 3,48 | 3,48 | 2,61 | 2,61 |
| 2 | 0,31 | 0,69 | 3,1 | 6,2 | 2,62 | 5,25 | 2,62 | 5,24 | 2,06 | 4,12 |
| 4 | 0,4 | 0,6 | 2,38 | 9,5 | 2,05 | 8,2 | 2,15 | 8,6 | 1,76 | 7 |
| 7 | 0,48 | 0,52 | 1,96 | 13,7 | 1,73 | 12,1 | 1,83 | 12,8 | 1,6 | 11,2 |
| 10 | 0,53 | 0,47 | 1,75 | 17,5 | 1,59 | 15,9 | 1,66 | 16,6 | 1,5 | 15 |
| 20 | 0,66 | 0,34 | 1,48 | 29,5 | 1,4 | 28 | 1,44 | 28,8 | 1,36 | 27,3 |
| 40 | 0,76 | 0,24 | 1,29 | 51,5 | 1,25 | 50 | 1,25 | 50 | 1,25 | 50 |
| 70 | 0,84 | 0,16 | 1,17 | 82 | 1,17 | 82 | 1,17 | 82 | 1,17 | 82 |
| 100 | 0,9 | 0,1 | 1.11 | 111 | 1.11 | 111 | 1,11 | 111 | 1,11 | 111 |

*Tabelul 3*

**Valorile parametrilor $n$, $m$, $c_l$, $c_g$**

| Parametrul | Turbulent-turbulent | Viscos-turbulent | Turbulent-viscos | Viscos-viscos |
|---|---|---|---|---|
| $n$ | 0,2 | 1 | 0,2 | 1 |
| $m$ | 0,2 | 0,2 | 1 | 1 |
| $c_l$ | 0,046 | 16 | 0,046 | 16 |
| $c_g$ | 0,046 | 0,046 | 16 | 16 |
| $Re_l$ | $>2000$ | $<1000$ | $>2000$ | $<1000$ |
| $Re_g$ | $>2000$ | $>2000$ | $<1000$ | $<1000$ |

*Notații:*

$\rho_g$, $\rho_l$, $\rho_s$ — densitatea fazei (gaz, lichid, solid), kg $m^{-3}$
$\eta_l$ — viscozitate, Pa s
$\sigma$ — tensiune superficială, N/m
$G_g$, $G_l$ — debite de gaz sau lichid, kg $m^{-2}$ s
$w_a$ — viteza minimă de antrenare în sisteme solid-gaz, $ms^{-1}$
$w_{sg}$, $w_{sl}$ — viteza superficială a fazei (gaz, lichid), m $s^{-1}$
Re — criteriul lui Reynolds

*Bibl.:* Brodkey, R. S., *The Phenomena of Fluid Motion*, Adison Wesley, Reading, Massachussetts, 1967; Beer, J. M., Chigier, N. A., *Combustion Aerodynamics*, Wiley, New York, 1972; Jinescu, Gheorghița, *Procese hidrodinamice și utilaje specifice în industria chimică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

**CURGERE, CURBĂ DE ~,** relația între tensiunea și viteza de deformare. Aplicarea unei tensiuni externe asupra unui corp — fluid sau solid — conduce la deformarea acestuia. Aplicarea unei tensiuni mici asupra unui solid provoacă deformarea corpului pînă la o valoare de echilibru, la care tensiunile interne contrabalansează tensiunea externă. Spre deosebire de aceasta, deformarea (curgerea) fluidelor sub influența tensiunilor externe aplicate nu se oprește la o valoare de echilibru, ci continuă pînă la îndepărtarea tensiunii. Forțele interne acționează în acest caz nu în sensul echilibrării forțelor externe, ci în sensul reducerii vitezei de deformare. Echilibrul corespunde unei viteze de deformare constante, a cărei valoare depinde de natura fluidului și se modifică în funcție de tensiunea aplicată. Ecuația c. de c. pentru fluide newtoniene este:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{1}$$

în care $\tau$ este tensiunea de forfecare, $\dot{\gamma}$ — viteza de forfecare, iar $\eta$, o constantă, este viscozitatea fluidului. Ecuația (1) indică existența unei proporționalități directe între tensiunea și viteza de deformare. Fluidele reale prezintă însă abateri de la această comportare; răspunsul la tensiunea aplicată este neliniar. Astfel de fluide fac parte din categoria generală a „fluidelor nenewtoniene''. Abaterile de la comportarea newtoniană sînt de diferite tipuri. Cele mai simple, caracteristice fluidelor pur viscoase, sînt prezentate în fig. 1. Curbele de curgere ale fluidelor newtoniene, pseudoplastice și dilatante, pot fi reprezentate prin relația generală:

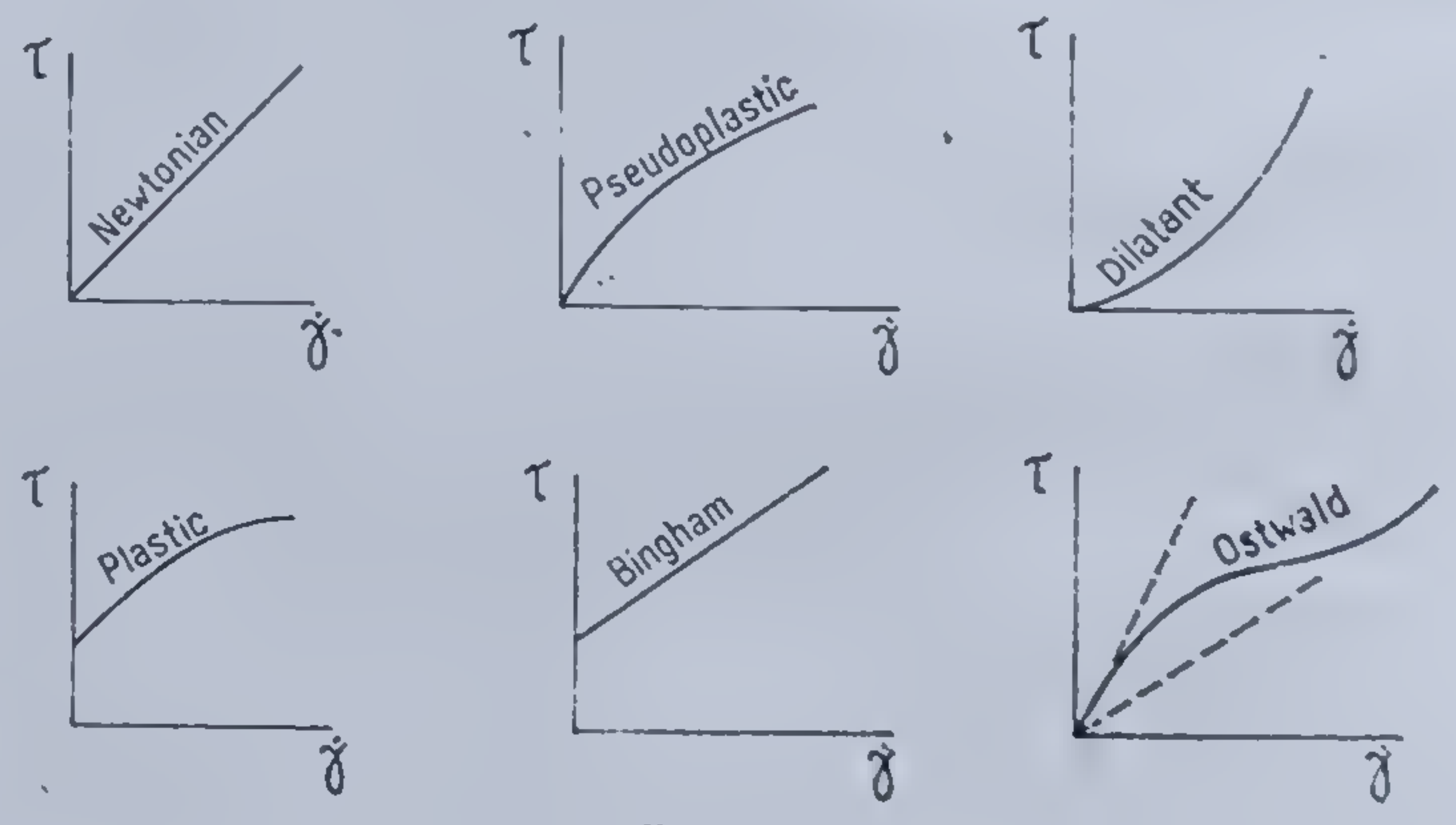


Fig. 1.

$$\tau = -\eta_0 \dot{\gamma}^n \tag{2}$$

în care:

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \eta(\dot{\gamma}) \tag{3}$$

iar $n$ are valori diferite în funcție de natura fluidului ($n = 1$ pentru fluide newtoniene, $n < 1$ pentru fluide pseudoplastice, $n > 1$ pentru fluide dilatante). Celelalte tipuri de fluide prezentate în fig. 1 se caracterizează prin existența unei „limite de curgere''. La valori ale tensiunii inferioare acestei limite fluidele respective nu curg, comportîndu-se similar corpurilor solide. Lenk a reunit toate aceste tipuri de curgere într-o c. de c. generalizată (fig. 2), care poate fi dedusă intuitiv pe baza modificărilor structurale care au loc sub influența creșterii vitezei de forfecare într-o curgere în regim laminar. În limitele acestei c. de c. generalizate curgerea newtoniană reprezintă comportarea oricărui fluid supus unei viteze de forfecare între zero şi o valoare oarecare, în domeniul în care devierile de la newtonitate nu pot fi puse în evidenţă experimental. Abaterile există, dar ele nu pot fi măsurate datorită sensibilităţii reduse a aparaturii de măsură sau datorită instalării regimului turbulent de curgere. Comportarea pseudoplastică este, de asemenea, reprezentată de **c. de c.** generalizată. Se ştie că şi în cazul fluidelor pseudoplastice, la viteze de forfecare mici, panta **c. de c.** experimentale este constantă. Panta acestei zone iniţiale este $\eta_0$, definită prin ecuaţia (3) şi cunoscută ca ,,viscozitatea limită'' sau ,,viscozitatea newtoniană inferioară''. La viteze de forfecare mai mari, viscozitatea scade cu creşterea vitezei de forfecare, fluidul prezentînd un comportament pseudoplastic. La anumite valori ale vitezei de forfecare, viscozitatea poate redeveni constantă. Acest al doilea domeniu newtonian se caracterizează printr-o viscozitate mai mică decît $\eta_0$. Comportarea dilatantă este reprezentată prin întreaga **c. de c.** generalizată, în care domeniul newtonian iniţial şi cel pseudoplastic sînt neglijabile. În unele cazuri, cel de al doilea domeniu newtonian este prezent şi se manifestă ca o regiune de viscozitate constantă, premergătoare creşterii viscozităţii. Un alt tip de abatere de la comportarea newtoniană este dependenţa de timp, generată de prezenţa în fluid a două sau mai multe faze care pot interacţiona. Dependenţa de timp poate fi întîlnită atît la fluidele pseudoplastice, cît şi la cele dilatante. **C. de c.** ale fluidelor dependente de timp, determinate la creşterea şi scăderea ulterioară a vitezei de forfecare, nu coincid, ci formează o buclă de histerezis (fig. 3). La fluidele pseudoplastice dependenţa de timp se datoreşte distrugerii structurii interne a fluidului sub influenţa tensiunii aplicate; structura internă se reface treptat după îndepărtarea tensiunii. Acest tip de comportare este cunoscut sub denumirea de *tixotropie* şi definit ca scăderea izotermă, reversibilă, în funcţie de timp a viscozităţii sub influenţa unei tensiuni externe. Fluidele tixotrope sînt inevitabil peseudoplastice, cele pseudoplastice nu sînt întotdeauna şi tixotrope. În fluidele dilatante structura internă se formează în timpul curgerii. Curba de histerezis (fig. 3) are sensul invers celei pentru fluide tixotrope. Acest tip de comportare este cunoscut sub denumirea de *reopexie* sau *tixotropie inversă*. Fluidele reopexe sînt întotdeauna dilatante; fluidele dilatante nu sînt însă în mod obligatoriu reopexe. În afara tipurilor de abateri de la newtonitate menţionate există şi altele, datorate structurii moleculare complexe a unor fluide, cum sînt de exemplu cele caracteristice fluidelor viscoelastice (v. *Viscoelasticitate*). De menţionat, de asemenea, că în contextul conceptelor moderne toate materialele, gaze, lichide sau solide, pot fi privite ca fluide de diferite viscozităţi, reprezentînd cazuri speciale ale unui fluid generalizat. Curgerea poate avea loc în toate cazurile şi forma **c. de c.** se încadrează în cea a **c. de c.** generalizate; definitorie este însă tensiunea externă care poate genera curgerea, a cărei mărime creşte cu multe ordine de mărime la trecerea de la materiale gazoase la cele lichide şi solide (v. şi *Viscoelasticitate, Viscozitate*).

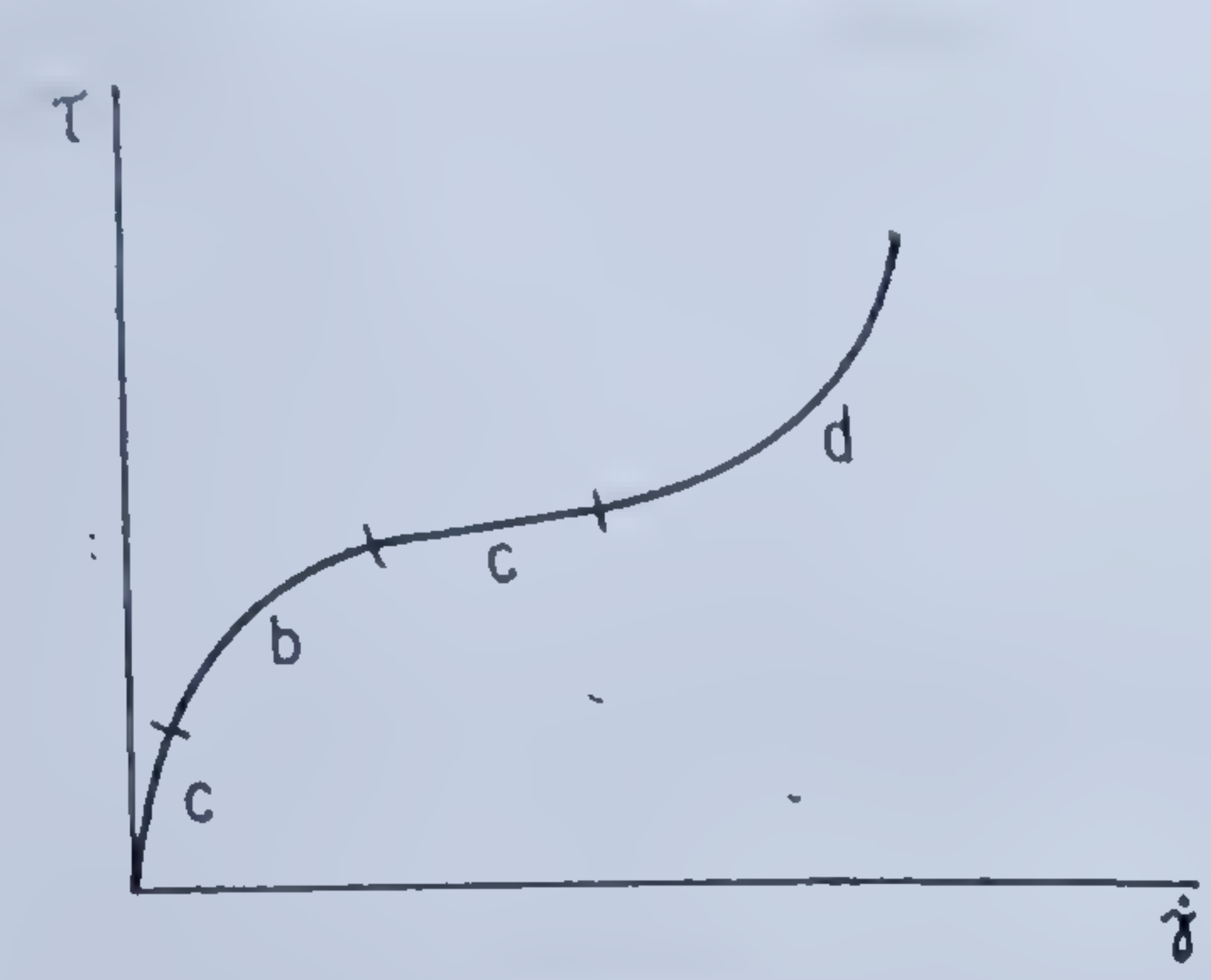
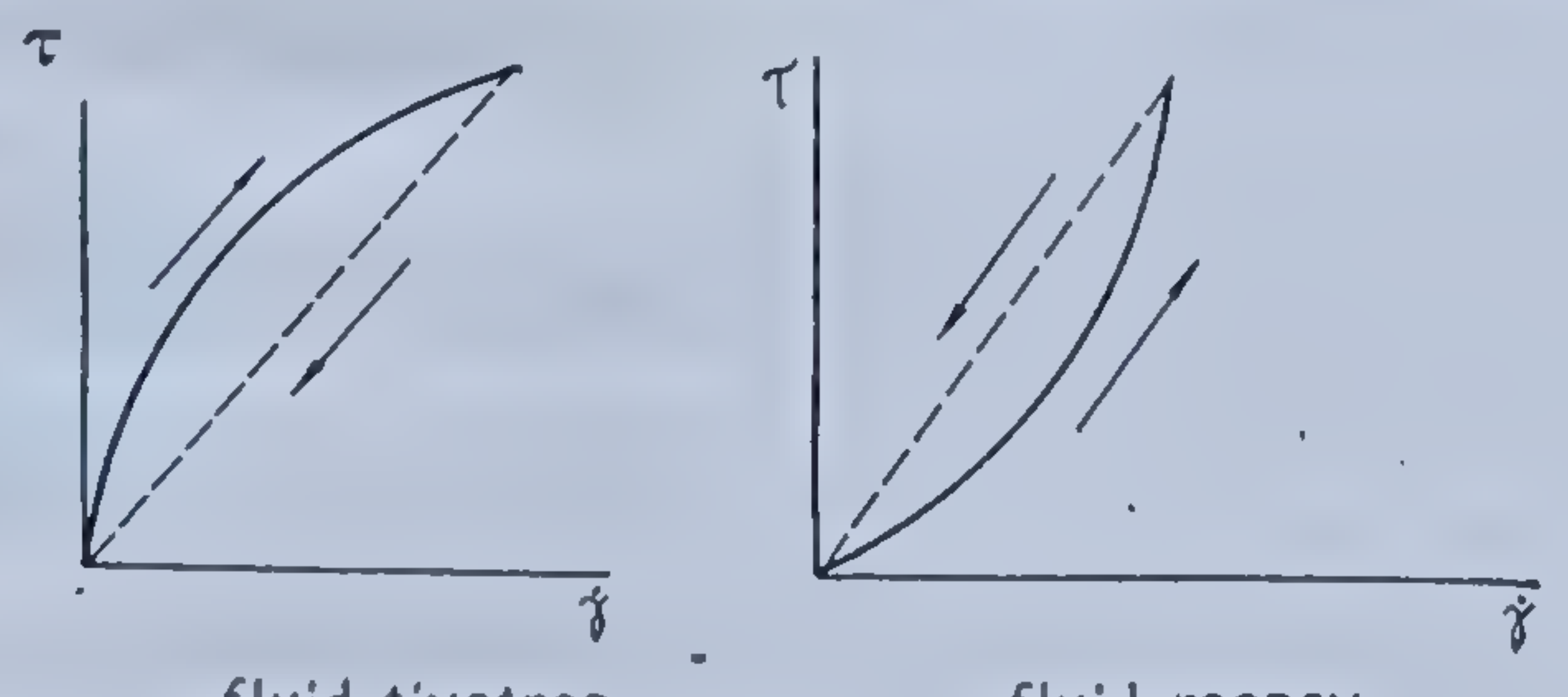


Fig. 2.



fluid tixotrop

fluid reopex

Fig. 3.

*Bibl.:* Bird., R. B., Stewart, W. E. şi Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1960; Lenk, R. S., *Polymer Rheology*, Appl. Aci. Publ. Ltd. London, 1978.

**CURGERE IDEALĂ**, concept folosit în analiza teoretică a fenomenelor de curgere, în care se neglijează efectul viscozităţii. V. *Dinamica fluidelor, Viscozitate.*

**CURIU**, Cm, element chimic radioactiv artificial, metal din grupa actinoidelor, *Z* 96, *A* 247, structura stratului electronic exterior $5f^76d^17s^2$, stări de oxidare 3+, 4+. Obţinut prin sinteză nucleară de G. Seaborg şi colab. (1944), a primit denumirea în cinstea savanţilor Marie şi Pierre Curie. Se cunosc 13 radioizotopi cu *A* 238—250, cel mai stabil fiind $^{247}$Cm ($t_{1/2} \sim 16{,}4 \cdot 10^6$ a).

*Obţinere.* G. Seaborg şi colab. au obţinut primul izotop al c. prin iradierea $^{239}$Pu cu helioni de 32 MeV:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \rightarrow {}^{242}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{1}_{0}\mathrm{n}$$

În cantităţi de ordinul sutelor de grame, c. se sintetizează prin iradierea îndelungată a cîtorva kg de $^{239}$Pu cu neutroni, în reactorul nuclear

$$^{239}\mathrm{Pu}(\mathrm{n}, \gamma)^{240}\mathrm{Pu}\,(\mathrm{n}, \gamma) \ldots {}^{243}\mathrm{Pu} \xrightarrow{\beta-}$$

$$\xrightarrow{\beta-} {}^{243}\mathrm{Am}(\mathrm{n}, \gamma)\,{}^{244}\mathrm{Am} \xrightarrow{\beta-} {}^{244}\mathrm{Cm}$$

În cantităţi ponderabile se obţine în reactorul nuclear şi prin iradierea $^{241}$Am cu neutroni:

$$^{241}\mathrm{Am}(\mathrm{n}, \gamma)\,{}^{242}\mathrm{Am} \xrightarrow{\beta-} {}^{242}\mathrm{Cm}.$$

Pentru separarea c. de plutoniu, se dizolvă proba iradiată în acid clorhidric şi se precipită actinoidele cu fluorură, în prezenţă de $LaF_3$, ca antrenor. Acestea se dizolvă într-un amestec de $HNO_3-H_3BO_3$, se precipită ca hidroxizi şi precipitatul se dizolvă în HCl + LiCl. Soluţia obţinută se trece pe o răşină anionică Dowex 1 şi se eluează cu LiCl 8,5 *M* la 87°C. Separarea se face în ordinea: lantanoide, Am, Cu şi Cf, iar Pu rămîne pe răşină. De pe cationiţi se separă prin eluare cu citrat de amoniu 0,25 M la *p*H ~ 3,05. C. eluează înaintea americiului. În calitate de eluanţi se folosesc sărurile de amoniu ale acizilor tartric, lactic şi α-hidroxi-izobutiric. Americiul şi c. eluează de pe răşină Dowex-50 cu tartrat de amoniu 0,1 *M* la *p*H ~ 4,0 la 87°C sau cu lactat de amoniu 0,1 *M* la *p*H ~ 4,5 la 87°C. Extracţia cu solvenţi organici a dat rezultate satisfăcătoare. Tributilfosfatul a fost utilizat pentru separarea c. de americiu şi a altor actinoide în mediu de $HNO_3$ 12 *M*; c. se separă de americiu cu o soluţie de acid difenil-fosforic 2 *M* în toluen. Din soluţii azotice, c. poate fi separat de Cf în TOPO 5% diluat în xilen. Rezultate bune se obţin utilizînd esterul di(2-etilhexil) fosfat, cînd c. se separă de restul actinoidelor (procedeul Hepex).

*Proprietăţi fizico-chimice.* **C.** este un metal argintiu, mai maleabil decît plutoniul, p.t. 1340°C, cu *d* 7, puternic volatil, caracterizat ca şi analogul său gadoliniul, prin stare de oxidare (III) foarte stabilă, este mai reactiv decît americiul şi se combină cu azotul uscat. Se obţine prin reducerea $CmF_3$ cu bariu la 1 275°, în vid. Cu metalele nobile formează aliaje de tipul $Pt_5Cm$, $Ir_2Cm$, $Pd_3Cm$ şi ($Rh_2Cm$) $Rh_3Cm$. În soluţie este analog cu americiul şi lantanoidele în stare de oxidare (III). Studiul proprietăţilor soluţiilor de Cm(III) este mult îngreuiat din cauza emisiei de radiaţii α care produc radioliza apei cu degajare de $H_2$, $O_2$ şi $H_2O_2$. De aceea sub acţiunea propriei radiaţii, soluţiile sărurilor de c. se încălzesc apreciabil, se evaporă şi stropesc, fiind necesar să se lucreze în nişe închise ermetic şi cu haine de protecţie. La întuneric, compuşii de c. luminează puternic putînd fi fotografiaţi. Cercetările asupra spectrului de absorbţie a Cm(III) arată că el nu dă benzi de absorbţie în partea vizibilă a spectrului, dar absoarbe puternic în domeniul ultraviolet. În soluţii de HCl sau LiCl, formează specii complexe de tipul $[CmCl]^{2+}$, $[CmCl_2]^+$, iar în soluţie de carbonat, specii solubile asemănătoare cu ale americiului: $[Cm(CO_3)_2]^-$ şi $[Cm(CO_3)_3]^{3-}$. Printre ionii complecşi identificaţi în soluţie se mai află: $[Cm(SCN)]^{2+}$, $[Cm(SCN)_3]^\circ$, $[Cm(SCN)_4]^-$, $[Cm(NO_3)]^{2+}$, $[Cm(SO_4)_2]^-$, $[Cm(SO_4)]^+$, $[Cm(C_2O_4)_2]^-$ ş.a.

*Compuşi chimici.* Prin tratarea soluţiilor ce conţin ioni de Cm(III) cu $NH_4OH$ sau hidroxizi alcalini precipită hidroxidul, $Cm(OH)_3$. Se cunosc doi oxizi ai c.: $Cm_2O_3$, obţinut prin calcinarea oxalatului de c., urmată de încălzirea în vid, la 600°C, şi $CmO_2$, care rezultă prin calcinarea hidroxidului sau a oxalatului în curent de oxigen. Dioxidul de c. are o structură cubică de tip fluorină, fiind izomorf cu $ThO_2$, $PaO_2$, $UO_2$, $NpO_2$, $PuO_2$ şi $AmO_2$. Tratînd $Cm_2O_3$ cu un amestec de $H_2S$ şi $CS_2$, la 1100°C, se obţine sulfura, $Cm_2S_3$. **C.** formează trihalogenuri cu toţi halogenii, $CmX_3$, unde $X = F, Cl, Br, I$, de culoare albă. Derivaţii cu fluor şi clor se obţin prin tratarea $Cm_2O_3$ cu HF, respectiv HCl anhidru, la 200...500°C, pe cînd cei cu brom şi iod, prin reacţii de dublu schimb între $CmCl_3$ şi $NH_4Br$, respectiv $NH_4I$, la 450°C. Se cunoaşte şi o tetrafluorură, $CmF_4$, care se prepară prin oxidarea $CmF_3$ cu fluor gazos, la 500°C. Din soluţie, Cm(III) poate fi precipitat cu $(NH_4)_2HPO_4$ sub formă de fosfat $CmPO_4 \cdot H_2O$, iar cu acidul oxalic, ca oxalat, $Cm_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$. **C.** formează săruri complexe cu β-dicetonele.

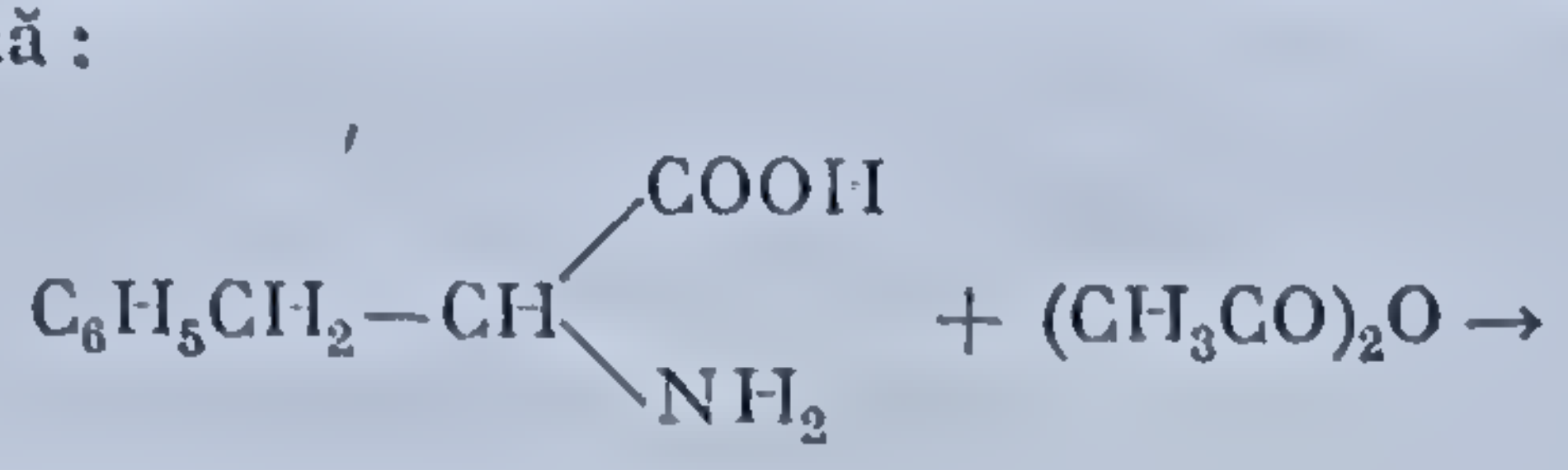
*Bibl.*: Marcu, Gh., *Chimia elementelor radioactive*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1971; Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979; Bunuş, F., *Actinidele şi aplicaţiile lor*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1981.

# D

**d**, prescurtare pentru dextrogir. În ultimul timp a fost înlocuit prin simbolul + inclus între paranteze. De exemplu: acid *d*-tartric sau acid (+)-tartric.
V. și *Activitate optică, Dextrogir*

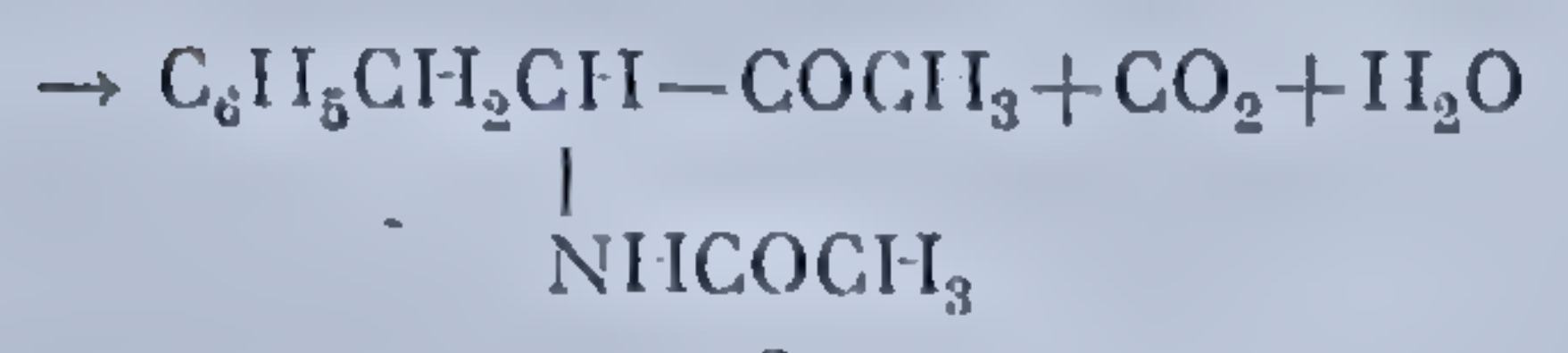
**D**, simbol plasat în fața denumirii unei substanțe optic active și folosit pentru a indica configurația relativă a acesteia. Este utilizat mult pentru a desemna apartenența la o serie stereochimică la compuși naturali, ca glucidele și aminoacizii. Cînd se cunoaște configurația absolută este înlocuit prin simbolurile stereochimice R și S.
V. și *Activitate optică, Configurație, Stereochimie*

**DAKIN-WEST, REACȚIA ~**, transformare a α-aminoacizilor în α-acilaminoalchilcetone ca urmare a reacției cu anhidride acide în prezența unor baze, de obicei organice. De exemplu, 1-fenil-2-acetamido-3-butanona, **3**, se obține din fenilalanină, **1**, la tratare cu anhidridă acetică, în prezență de piridină:



$$C_6H_5CH_2-CH\begin{matrix}\diagup COOH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + (CH_3CO)_2O \rightarrow$$

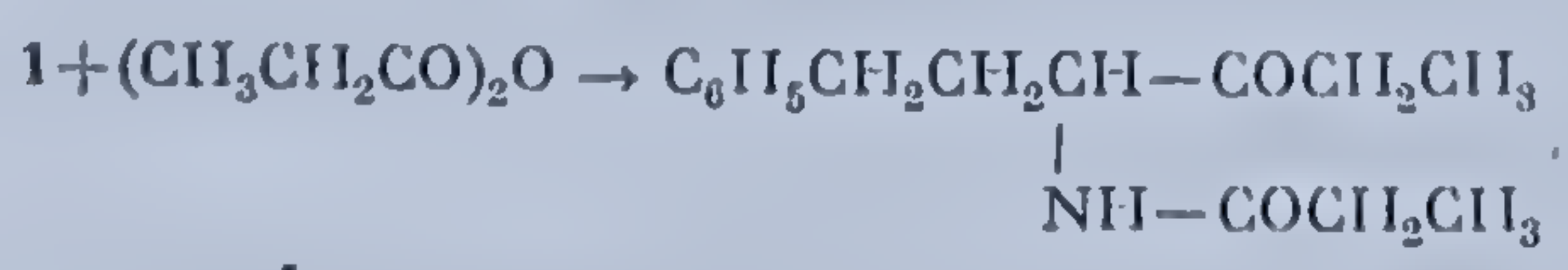
1 2



$$\rightarrow C_6H_5CH_2\underset{\displaystyle NHCOCH_3}{\underset{|}{C}H}-COCH_3+CO_2+H_2O$$

3

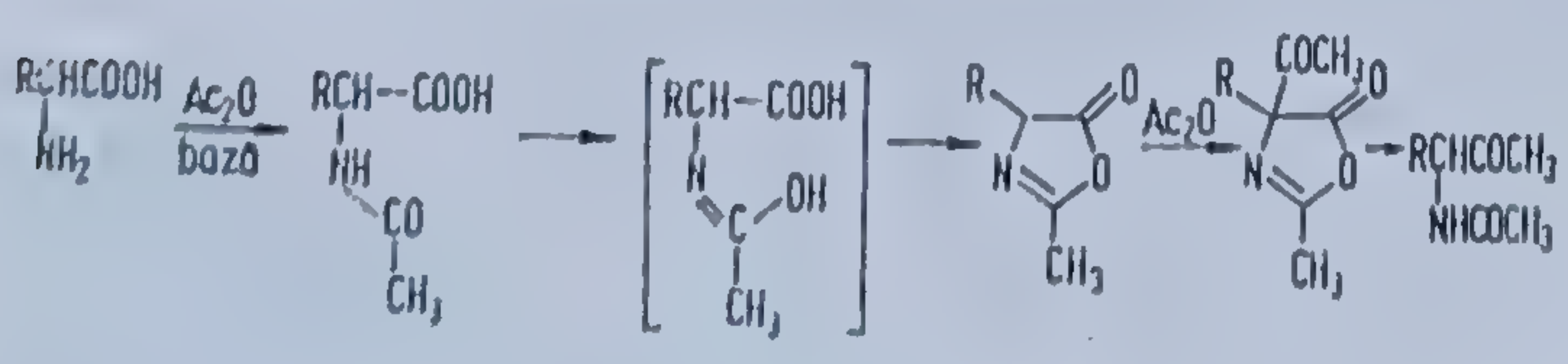
Ca bază, se poate utiliza, de asemenea, acetatul de sodiu. Anhidrida acetică poate fi și ea înlocuită cu anhidridele altor acizi, ca de exemplu anhidrida acidului propionic, anhidrida acidului butiric, anhidrida acidului benzoic. Fenilalanina tratată cu anhidrida propionică se transformă în 1-fenil-2-propionamido-3-pentanona, **5**.



$$1+(CH_3CH_2CO)_2O \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2\underset{\displaystyle NH-COCH_2CH_3}{\underset{|}{C}H}-COCH_2CH_3$$

4 5

Intermediarul reacției este o oxazolonă, formată ca urmare a acilării aminoacidului în cataliză bazică:



Reacția a primit numele biochimistului englez H.D. Dakin și al clinicianului englez R. West, care au descoperit-o în 1928.

**DALTON, LEGEA LUI ~**, legea fundamentală care guvernează comportarea unui amestec de gaze. Legea lui Dalton are o largă aplicare în descrierea comportării diverselor amestecuri de gaze. Cel mai important dintre aceste amestecuri de gaze este aerul, atît uscat, cît și umed. Dacă într-un asemenea amestec de gaze se presupune că fiecare componentă poate fi considerată un gaz perfect, atunci o astfel de aproximație oferă o bună precizie de interpretare fenomenologică și de calcul pentru o serie întreagă de amestecuri de gaze reale la presiuni scăzute. Legea lui Dalton poate fi formulată astfel: presiunea parțială a fiecărei componente a unui amestec de gaze este proporțională cu fracțiunea de volum ocupată de acea componentă, sau într-un amestec de gaze, fiecare gaz în parte se comportă ca și cum ar ocupa el singur întregul volum în care se află amestecul, la temperatura amestecului. Sau, fiecare gaz în parte, dintr-un amestec de gaze, are presiunea pe care ar avea-o dacă ar ocupa singur întregul volum în care se află amestecul de gaze. Astfel, dacă într-un recipient de un litru în care se află oxigen la presiunea 1 bar se introduce un litru de azot la presiunea de 1 bar, presiunea în recipient va fi de 2 bar, dar presiunea parțială a fiecărui gaz va fi de 1 bar. Această presiune se numește *presiune parțială* a gazului respectiv și se notează pentru fiecare gaz în parte cu $p_1$, $p_2$, $p_3$, ..., $p_n$. Aerul uscat este format dintr-un amestec de trei gaze principale în următoarele proporții de volume: 78% azot, 21% oxigen și 1% argon. Presiunile parțiale ale acestor gaze în aer la 1 bar sînt: $p_{azot} = 0{,}78$ bar, $p_{oxigen} = 0{,}21$ bar, și $p_{argon} = 0{,}01$ bar. Deci legea lui Dalton poate fi formulată și astfel: presiunea totală a unui amestec de gaze este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor (perfecte) componente, adică

$$p_{am} = \sum_{i=1}^{n} p_i$$

O deosebită importanță tehnologică o are aerul umed. În această situație, notînd presiunea parțială a aerului uscat cu $p_{aer}$, pe cea a vaporilor de apă cu $p_{vap}$, iar presiunea totală a amestecului, adică a aerului umed, cu $p$, din legea lui Dalton se obține

$$p = p_{aer} + p_{vap}$$

Deoarece presiunea aerului umed este egală cu presiunea atmosferică ($B$)

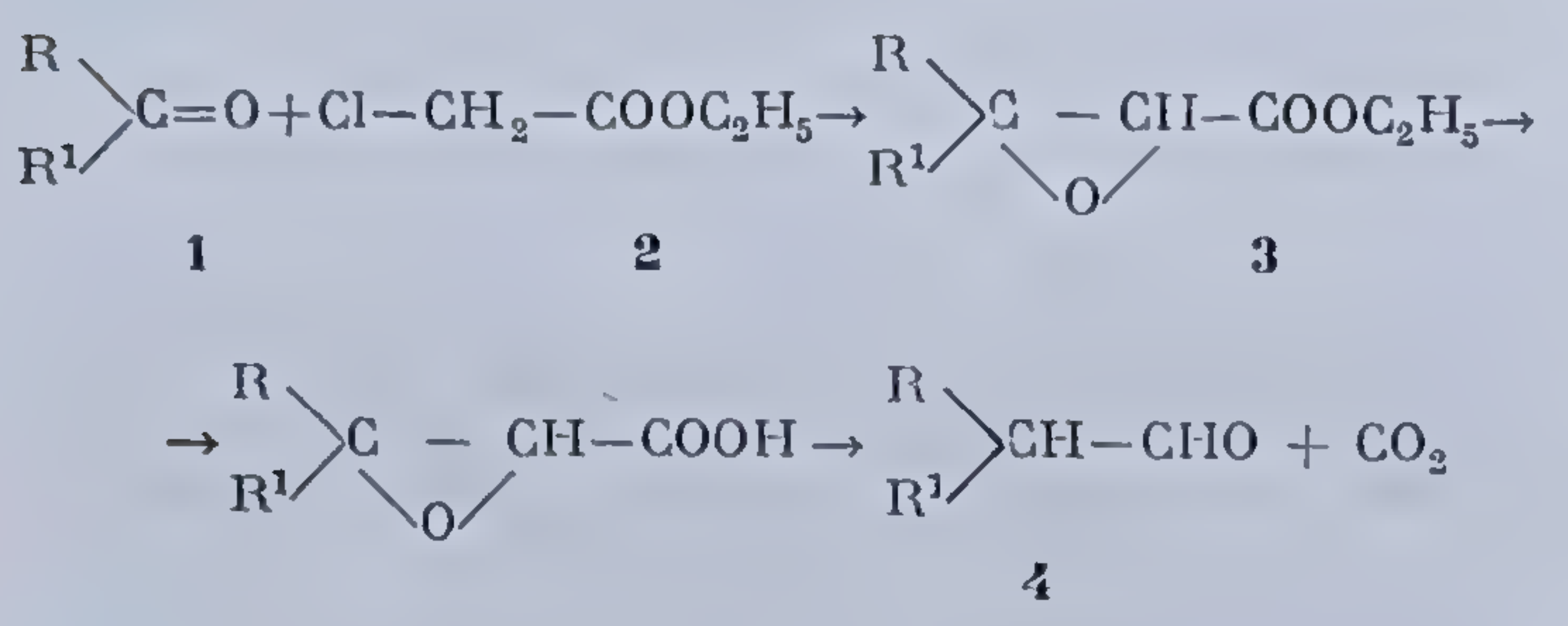
$$B = p_{aer} + p_{vap}$$

Presiunea parțială a vaporilor de apă este cu atît mai mare, cu cît este mai mare cantitatea de vapori în aerul umed. Presiunea parțială a vaporilor de apă conținuți în aerul umed nu poate fi mai mare decît cea a presiunii de saturație $p_s$, la o temperatură dată a aerului umed, adică

$$p_{vap} \leqslant p_s$$

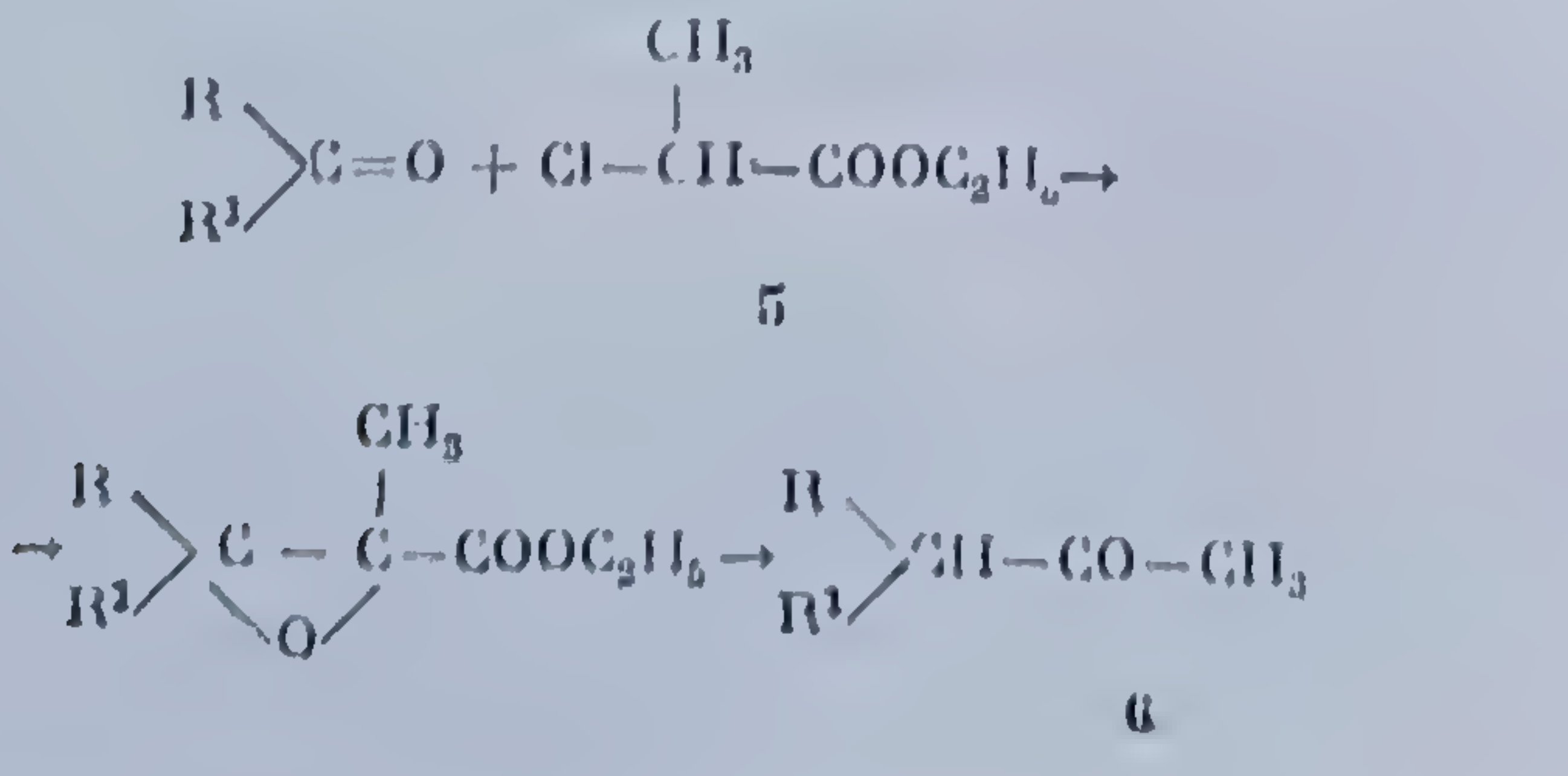
Presiunea maximă parţială a vaporilor de apă ($p_s$) conţinuţi în aerul umed este determinată numai de temperatura amestecului şi este independentă de presiunea $p$ a amestecului. În această situaţie aer umed nesaturat va fi aerul umed în care $p_{vap} = p_s$. Vaporii de apă conţinuţi în aerul umed nesaturat (adică vaporii în care $p_{vap} < p_s$) sînt vapori supraîncălziţi. Dacă se răceşte izobar aerul umed nesaturat, se poate atinge o stare de saturaţie. Acest fenomen se observă adesea în practică, deoarece aerul atmosferic conţine totdeauna o anumită cantitate de vapori de apă; adesea, prin scăderea temperaturii, aerul devine saturat, ceea ce se observă prin apariţia ceţii sau a rouăi. Din această cauză, dacă aerul are o temperatură pentru care presiunea parţială a vaporilor $p_{vap}$ devine egală cu presiunea de saturaţie $p_s$, se spune că el atinge *punctul de rouă*, iar temperatura respectivă se numeşte *temperatura de rouă*.

**DARZENS, SINTEZA ~**, metodă generală de obţinere a aldehidelor. În forma ei originară sinteza Darzens constă în condensarea unei aldehide sau cetone (1) cu ester cloroacetic (2), cînd se formează 2,3-epoxiesterul 3 (ester glicidic). Prin hidroliza şi decarboxilarea acestuia se obţine o aldehidă, 4.


1 2 3

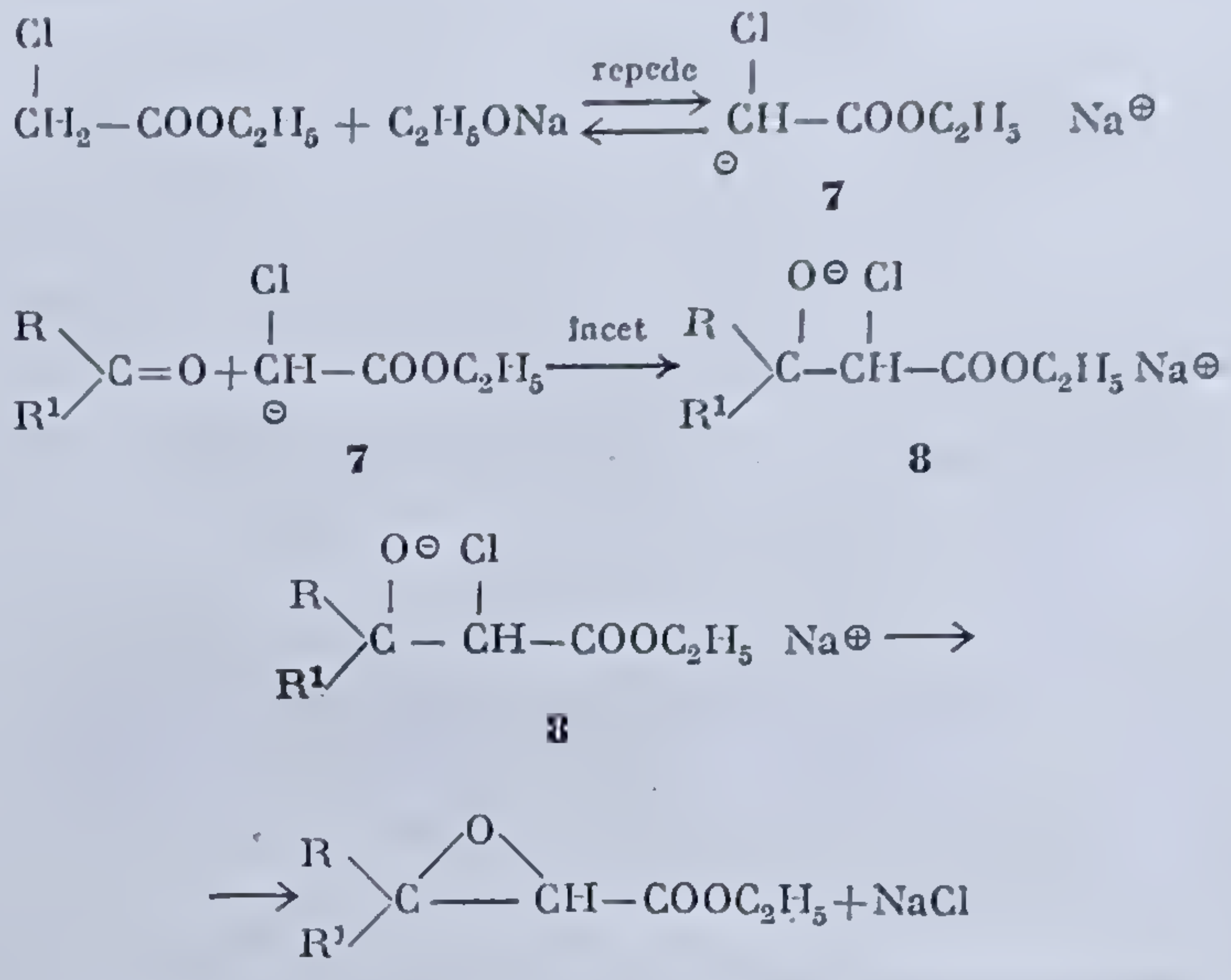
4

Sinteza Darzens permite obţinerea unei aldehide cu un atom de carbon în plus faţă de compusul carbonilic de la care s-a pornit. Prima sinteză a unui ester glicidic (prin condensarea benzaldehidei cu cloroacetatul de etil în prezenţa sodiului metalic) a fost efectuată de Erlenmeyer în 1892, dar este meritul lui Darzens (prin lucrări publicate în perioada 1904—1932) de a fi generalizat reacţia şi a o fi transformat într-o metodă pentru sinteza aldehidelor. În reacţia de obţinere a esterilor glicidici se utilizează catalizatori puternic bazici: alcoxizi (etoxid de sodiu, *t*-butoxid de potasiu) sau amidură de sodiu. Hidroliza esterilor glicidici la acizii corespunzători se efectuează, în general, în mediu bazic (în mediu acid are loc deschiderea inelului epoxidic). Decarboxilarea are loc termic, de obicei prin distilarea acidului la punctul de descompunere. Utilizarea esterilor bromo- sau iodoacetici în sinteza Darzens nu este avantajoasă, în aceste cazuri instalîndu-se o reacţie secundară de alchilare în poziţia α a compusului carbonilic. Similar cu esterul cloroacetic reacţionează homologii acestuia sau unele cetone α-clorurate, în acest caz obţinîndu-se, ca produs al reacţiei, cetone. Astfel, cu ester α-cloropropionic (5) se obţin metilcetone (6) cu doi atomi de carbon mai mult decît compusul carbonilic iniţial:


5

6

Mecanismul condensării esterului cloroacetic cu compuşii carbonilici este carbanionic. Baza utilizată drept catalizator transformă esterul cloroacetic în carbanionul 7, printr-o reacţie rapidă de echilibru. Acesta atacă gruparea carbonil formînd alcoolatul clorhidrinei 8 într-o etapă lentă. Sarea 8 elimină apoi clorură de sodiu pentru a da epoxiesterul:

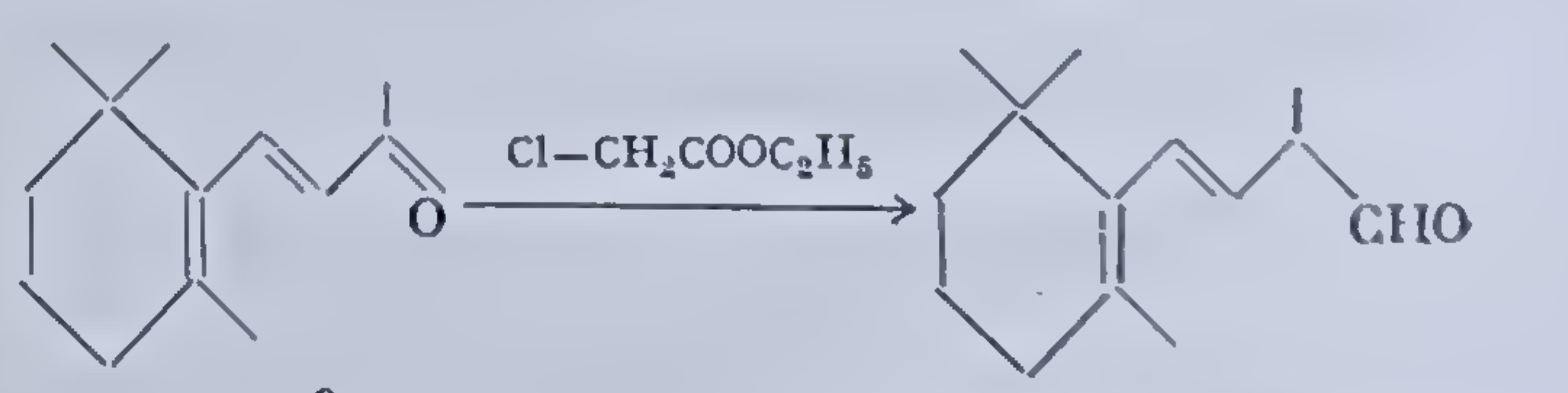


7

7 8

8

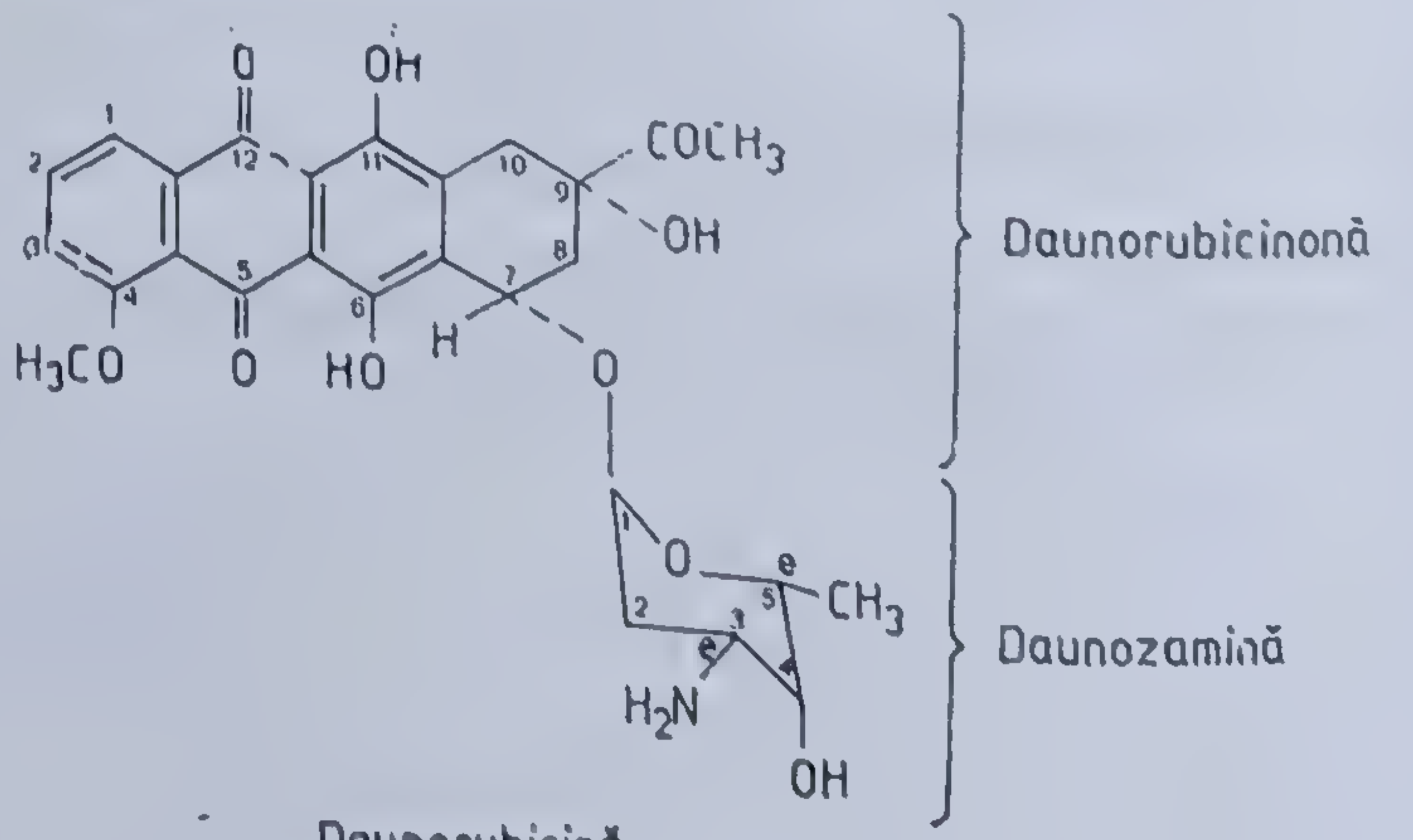
Principalele dovezi privind mecanismul acestei reacţii provin din observaţia faptului că reacţia este de ordinul 3 (de ordinul 1 faţă de componenta carbonilică, esterul cloroacetic şi catalizator) şi din izolarea intermediarilor cu structură clorhidrinică. Sinteza Darzens are aplicaţii importante pentru obţinerea unei mari varietăţi de aldehide şi cetone. Una dintre sintezele tehnice ale vitaminei A face uz de sinteza Darzens pentru obţinerea aldehidei $C_{14}$(10), pornind de la β-iononă (9):



9 10

## DAUNOMICINĂ, DAUNORUBICINĂ

**DAUNORUBICINĂ**, $C_{27}H_{29}NO_{10}$, antibiotic din clasa antraciclinelor, cu proprietăţi citostatice şi cu acţiune antimicrobiană redusă (v. şi *Anticanceroase*). Este constituită dintr-un sistem tetraciclic, daunorubicinona, legată α-glicozidic cu o deozamină, daunozamina.



Daunorubicină

Structura sa a fost stabilită de F. Arcamone şi colab. şi de R. H. Iwamoto şi colab. în 1968. Agliconul este un derivat de tetrahidrotetracenchinonă, iar daunozamina are structură piranozică şi corespunde 3-amino-5-metil-2,3-dideoxi-α-L-lixozei. **D.** are masa mol. 527,53 şi prin hidroliză dă daunomicinona cu p.t. 213...214°C şi $(\alpha)_D + 193°$ (dioxan) şi daunozamina care, sub formă de clorhidrat, are p.t. 168°C şi $(\alpha)_D$ $-54,5°$ ($H_2O$). **D.** se utilizează sub formă de clorhidrat, care cristalizează în ace subţiri, roşii, cu p.t. 188...190°C (desc.), $(\alpha)_D^{25} + 253°$ (0,15, metanol). Este solubilă în apă, metanol, soluţii hidroalcoolice, insolubilă în benzen, cloroform, eter. Spectrul UV în metanol prezintă maxime la 234, 252, 290, 480, 495, 532 nm. Culoarea soluţiilor apoase virează cu *p*H-ul, de la roşu în mediu acid la albastru în mediu bazic. **D.** a fost izolată în 1963 din mediile de cultură a *Streptomyces coeruleorubidus* (Dubost şi colab.) şi *S. peucetius* (A. Di Marco şi colab.). **D.** are puternică acţiune antitumorală, în doze zilnice de 1—2 mg/kg inhibînd tumori solide şi ascitice. Este indicată în tratarea leucemiilor acute (leucemie granulocitară acută, leucemie limfoblastică acută, rebelă la alte tratamente), reticulosarcomului, limfosarcomului. Se utilizează şi în asociere cu alte citostatice. Se consideră că mecanismul de acţiune se bazează pe inhibarea sintezei acidului ribonucleic mesager. Nu se întrebuinţează decît ca medicament de inducţie, pentru tratament de întreţinere fiind foarte toxică; la concentraţii de 0,01—0,1 µg/ml inhibă complet activitatea mitotică a celulelor normale şi neoplazice *in vitro*. Acţionează foarte rapid şi violent scăzînd numărul de leucocite de la 200 000 la 200. Are acţiune toxică asupra miocardului, putînd genera insuficienţe miocardice mortale (care pot fi reduse printr-o posologie adecvată). $DL_{50}$ pentru D. clorhidrat administrată i.v. la şoarece este 15—26 mg/kg. Reacţii adverse semnalate: greaţă, febră, alopecie, depresiune medulară, urină roşie. Sin. *Daunomicină*, *Rubidomycin*.

*Bibl.*: Cionga, E., Avram, L., *Medicamente chimioterapice*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 1978; Zotta, V., *Chimie farmaceutică*, Ed. Medicală, Bucureşti, 1985.

**DDT, DICLORODIFENILTRICLOROETAN**

**DEBITMETRU**, aparat pentru măsurarea debitului unui fluid. Tehnica măsurării debitului se numeşte debitmetrie. Debitul reprezintă cantitatea de fluid care trece printr-o secţiune în unitatea de timp sau cantitatea de material solid de diferite forme transportat de un mecanism în unitatea de timp. Se deosebesc: debitul de volum, volumul de fluid ce trece printr-o secţiune în unitatea de timp, exprimat în $m^3/s$; debitul de masă, masa de fluid ce trece printr-o secţiune în unitatea de timp, exprimat în kg/s; debitul de greutate, greutatea fluidului ce trece printr-o secţiune în unitatea de timp, exprimat în kgf/s. Debitul se măsoară în litri pe minut (l/min), în metri cubi pe oră ($m^3/h$) şi tone pe oră (t/h). Valoarea debitului în unităţi SI se exprimă în: $m^3/s$ şi kg/s. Aparatele de măsurat care indică o cantitate de fluid sau integrează debitul se numesc contoare. Prin măsurarea debitului se urmăreşte determinarea valorii numerice a acestuia şi exprimarea sa într-o formă adecvată pentru utilizator. Aparatul de măsurat debitul trebuie privit ca un sistem tehnic care generează o mărime de ieşire funcţie de mărimea de intrare. Mărimile de ieşire ale aparatului pot fi adresate operatorului uman sau unui sistem interconectat. În primul caz aparatul de măsurat debitul furnizează rezultatul măsurării sub forma de indicaţie cu afişare analogică sau digitală. În al doilea caz aparatul de măsurat debit este folosit ca un element într-un „circuit de măsură", mărimile sale de ieşire fiind aplicate altor aparate de măsurat sau unor dispozitive de comandă, reglare sau prelucrare rezultate. În acest caz, aparatele sînt denumite traductoare. În general, **d.** se clasifică după principiile care stau la baza măsurării debitului. Metodele de măsurarea debitului se clasifică în metode directe şi indirecte.

**D. diferenţiale.** Principiul de măsurare al acestor aparate constă în dependenţa dintre debitul şi viteza fluidului care circulă printr-un element de strangulare. În conducta prin care circulă un fluid, viteza de curgere va creşte în porţiunea în care are loc o strangulare a secţiunii. Creşterea vitezei şi deci a energiei cinetice în secţiunea strangulată provoacă o scădere a energiei potenţiale şi duce la o pierdere de presiune corespunzătoare vitezei şi deci debitului fluidului (fig. 1).

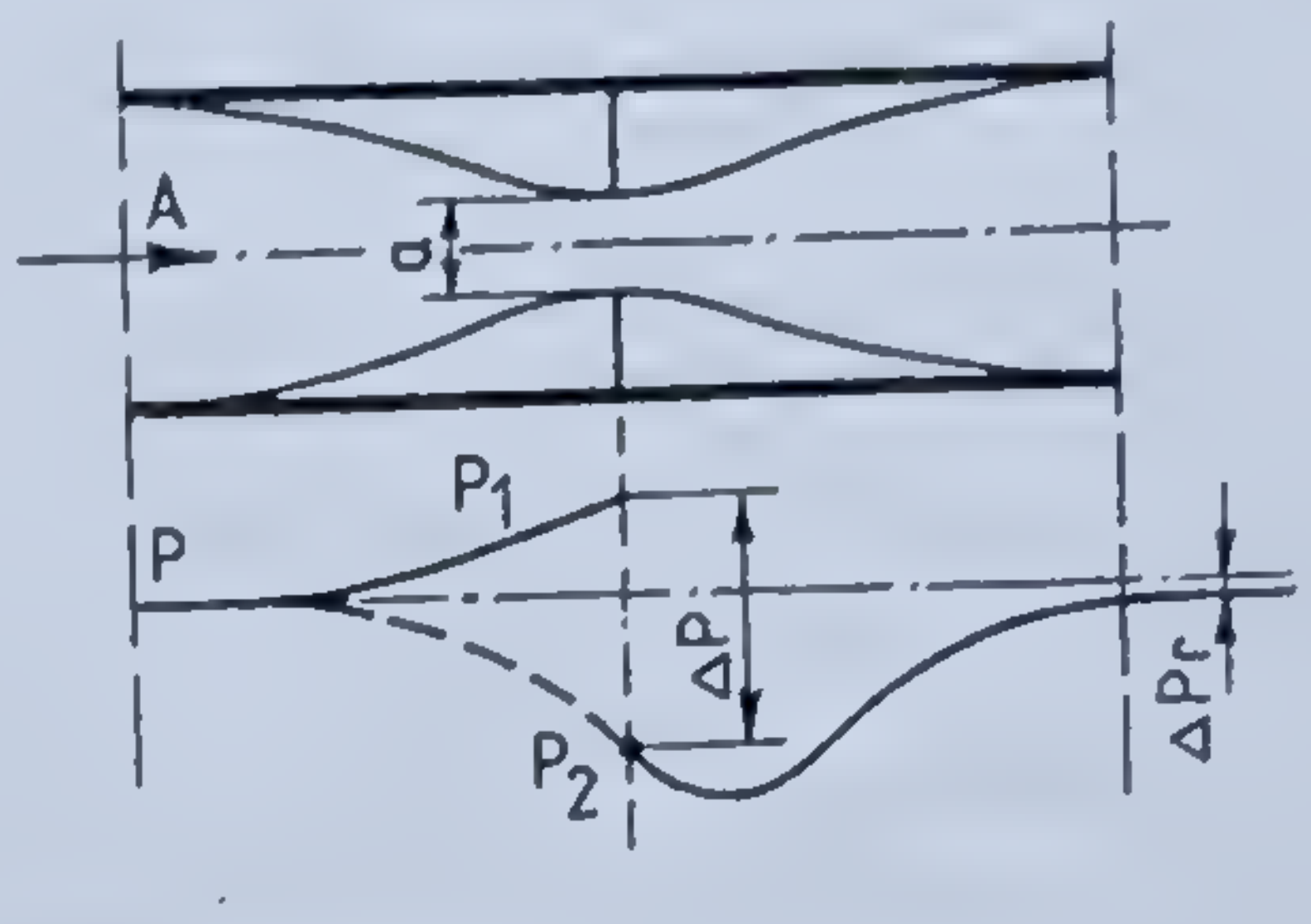


Fig. 1. Distribuţia presiunilor într-o conductă cu element de strangulare.

Din figură se observă că elementul de strangulare provoacă atît o pierdere de presiune pe diafragmă $\Delta p = P_1 - P_2$, cît şi o pierdere remanentă de presiune $\Delta P_r$ care este provocată de lărgirea bruscă a secţiunii libere după trecerea fluidului prin elementul de strangulare, precum şi a altor fenomene ce consumă din energia fluidului. Diferenţa de presiune $\Delta p$ este proporţională cu pătratul debitului. Conform recomandărilor ISO pentru fluide incompresibile, această relaţie este:

— pentru debitul de volum

$$Q = \alpha \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{2 \frac{\Delta p}{\rho_1}}$$

— pentru debitul de masă

$$Q_m = \alpha \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{2 \Delta p \rho_1}$$

în care: $Q$ reprezintă debitul de volum, $m^3/s$; $Q_m$ — debitul de masă, kg/S; $\rho_1$—densitatea fluidului în amonte, $kg/m^3$; $\Delta p$ — presiunea diferenţială, $N/m^2$; $\alpha$ — coeficient de debit; $d$ — diametrul minim al elementului deprimogen, m. Pentru calcule aproximative pierderea remanentă de presiune $\Delta P_r$ se poate calcula pentru diafragme cu expresia:

$$\Delta P_r \approx (1 - m) \Delta p,$$

în care $m = \frac{a}{A}$, $a$ fiind suprafaţa orificiului dispozitivului de strangulare, iar $A$ suprafaţa secţiunii interioare a conductei. În fig. 2 se prezintă variaţia acestei pierderi de presiune

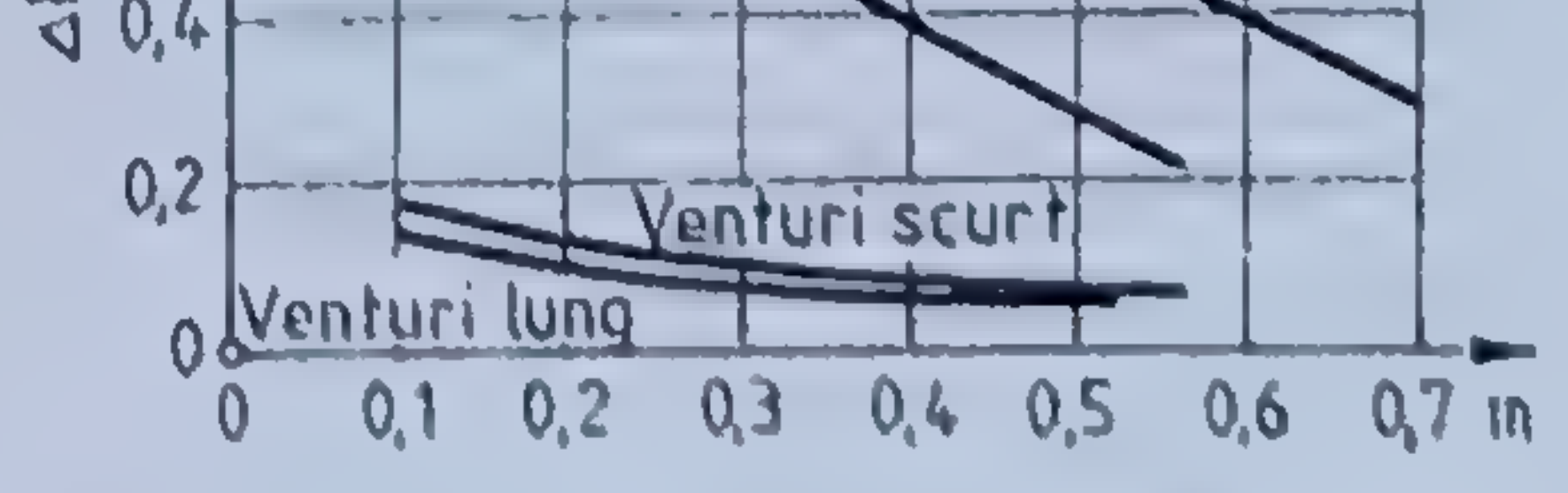


Fig. 2. Variaţia pierderii remanente de presiune pentru diferite tipuri de dispozitive de strangulare.

funcție de *m*. Dispozitivele introduse în conducte se numesc *elemente primare*, iar toate celelalte instrumente necesare transmiterii și afișării se numesc *elemente secundare*. Principalele elemente primare folosite pentru măsurarea diferențială a debitului sînt următoarele: diafragma, ajutajul, tubul Venturi, tubul Pitôt, Annubar etc. *Diafragma* are cea mai mare utilizare în tehnică, avînd avantaje economice și practice. Variantele constructive ale diafragmelor diferă prin formă și prin modul de prelevare a presiunilor înainte și după. Diafragma circulară are orificiul circular situat în axul conductei (fig. 3). Diafragma segment are orificiul de trecere sub forma unui segment de cerc (fig. 4). Pentru diametre mici ale conductelor, de regulă sub 20 mm, diafragmele se includ în traductoarele de presiune diferențială pentru a asigura precizia măsurării și a reduce spațiul utilizat necesar măsurării. Aceste traductoare se numesc *traductoare de presiune diferențială cu orificiu integrat*. Ele asigură o măsurare de debite mici de 0,1 — —10 m³/h pentru lichide și 0,1—10 m³/h pentru gaze, debite des întîlnite în instalațiile chimice pilot. *Ajutajul* este un dispozitiv de reducere locală a secțiunii de curgere a unui fluid într-o conductă sub presiune, conceput ca un orificiu circular axial a cărui secțiune se micșorează pînă ajunge un tub cilindric (fig. 5). Prin forma lor, ajutajele opun o rezistență mai mică la trecerea fluidelor, iar debitul care trece prin ele este cu cca 40 % mai mare decît la diafragme în aceleași condiții de măsurare, asigurînd și o precizie de măsurare mai mare în comparație cu diafragmele. Producînd o diferență de presiune mai mică la același debit de trecere prin ele, ajutajele dau o pierdere remanentă de presiune mai mică. *Tubul Venturi* este un dispozitiv de reducere a secțiunii de trecere a unei conducte sub presiune, de formă convergent—divergent, limita aval a porțiunii divergente reajungînd la secțiunea conductei (fig. 6). Acest dispozitiv asigură cea mai mică pierdere remanentă de presiune, fiind însă cel mai scump dintre toate dispozitivele de strangulare. *Tubul Pitôt* este o sondă prevăzută cu priza de presiune pentru măsurarea diferenței dintre presiunea dinamică și presiunea statică într-un punct al curentului de fluid (fig. 7), iar cu ajutorul acesteia se poate calcula debitul. Datorită simplității lor, a ușurinței cu care se face montajul, a prețului redus etc., tuburile Pitôt sînt aparate de neînlocuit pentru cercetare și încercări de scurtă durată. *Annubar* este un element primar care are două tuburi, dintre care unul paralel cu direcția curentului, iar celălalt introdus într-o țeavă găurită montată perpendicular pe direcția de curgere a fluidului (fig. 8). La capătul sondei Annubar apare o presiune diferențială în limite largi 5—25 000 mm $H_2O$, ceea ce permite măsurarea unei game mari de debite și se poate monta în conducte cu secțiuni cuprinse între 15—4 500 mm $H_2O$, la conducte cu secțiuni rotunde sau dreptunghiulare.

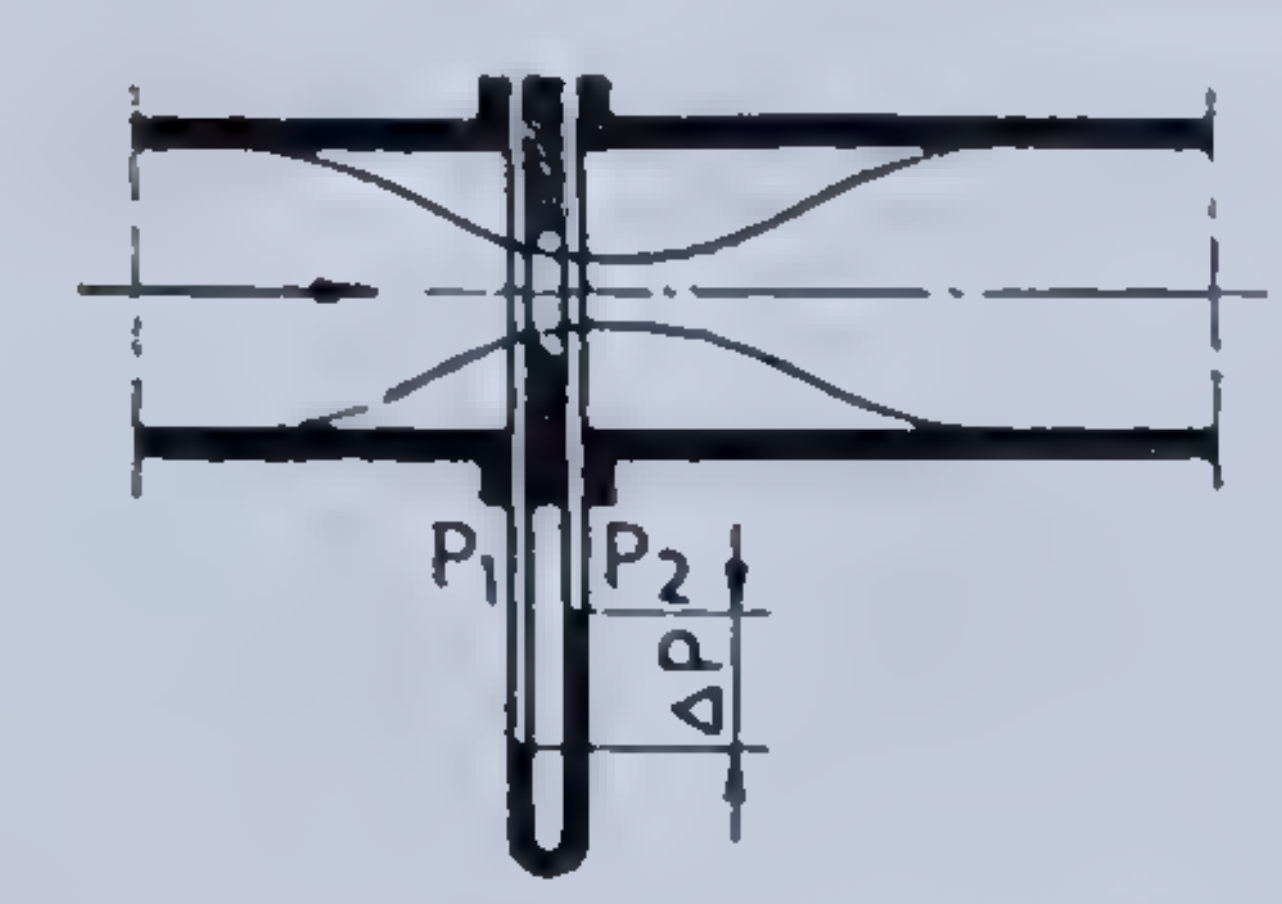


Fig. 3. Diafragmă circulară.

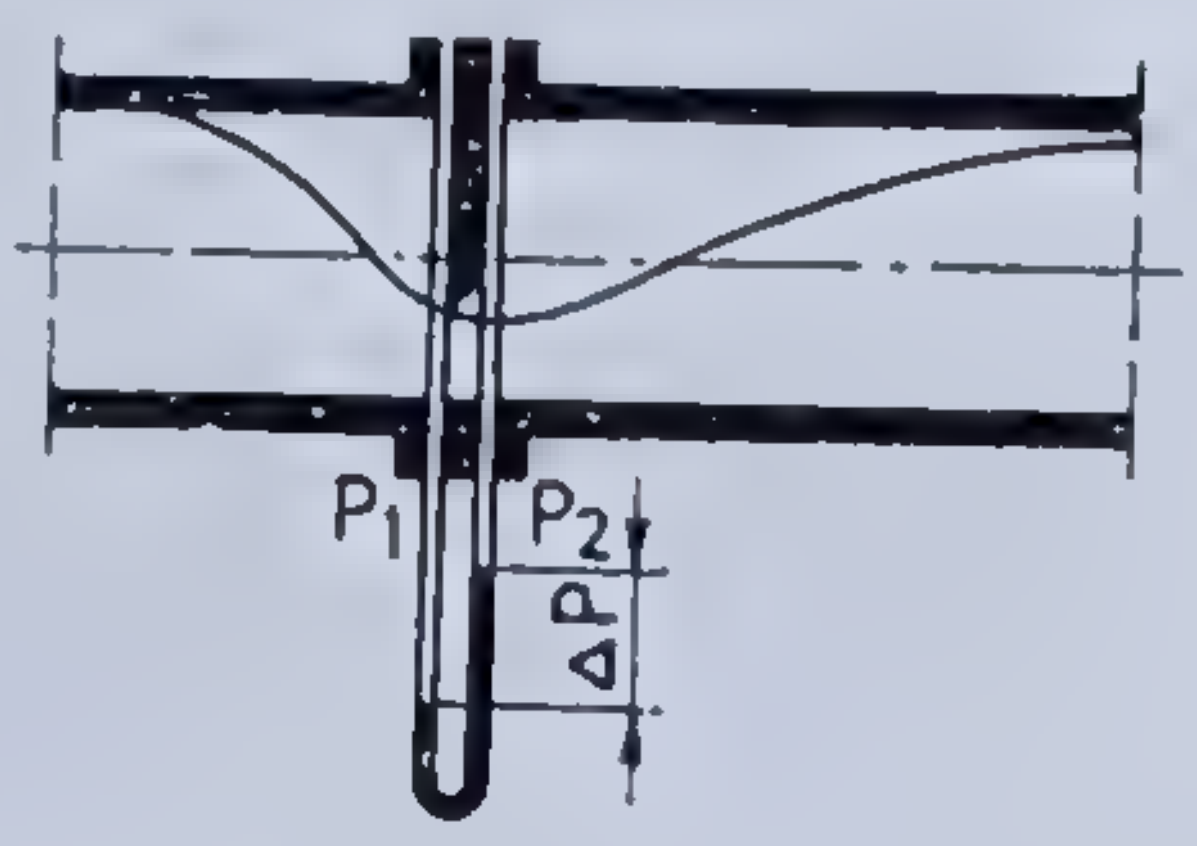


Fig. 4. Diafragmă segment.

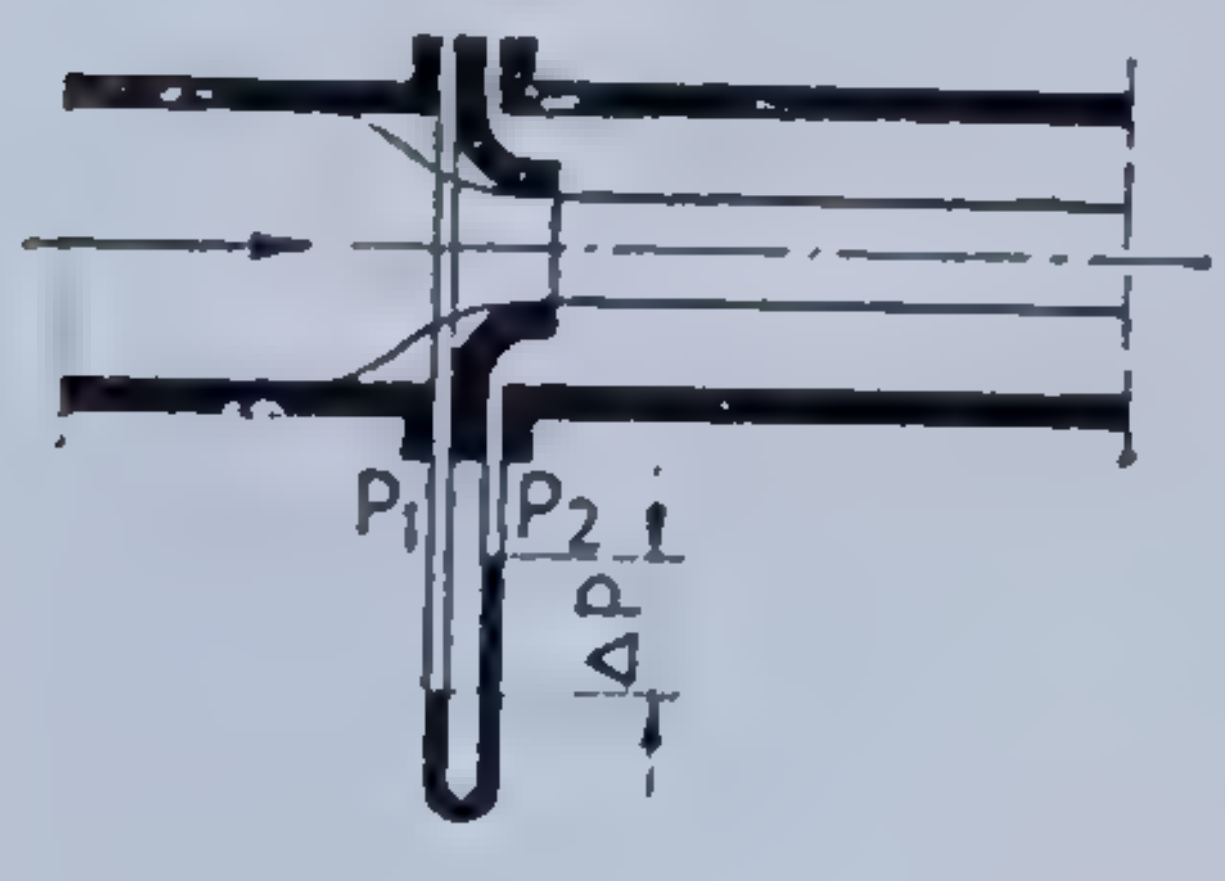


Fig. 5. Ajutaj.

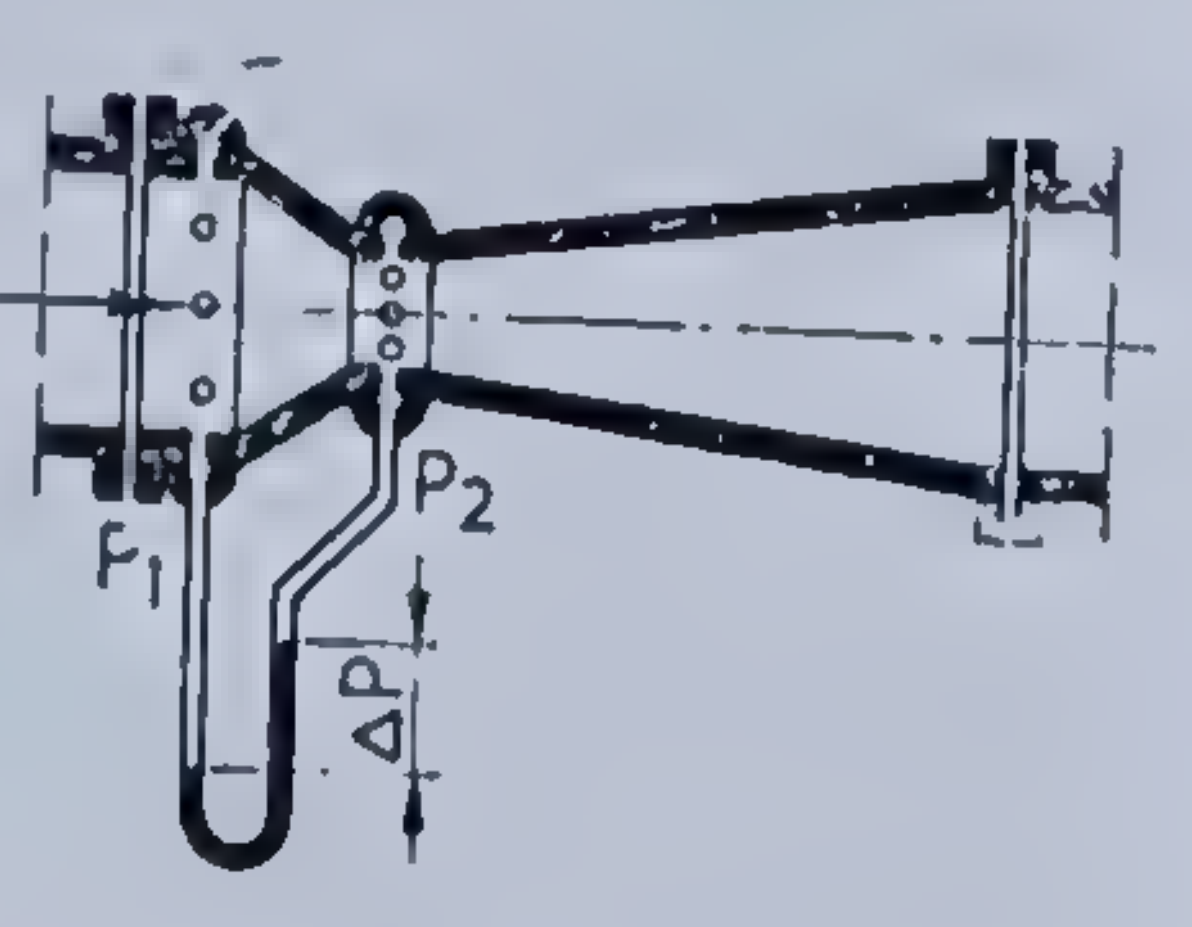


Fig. 6. Tub Venturi.

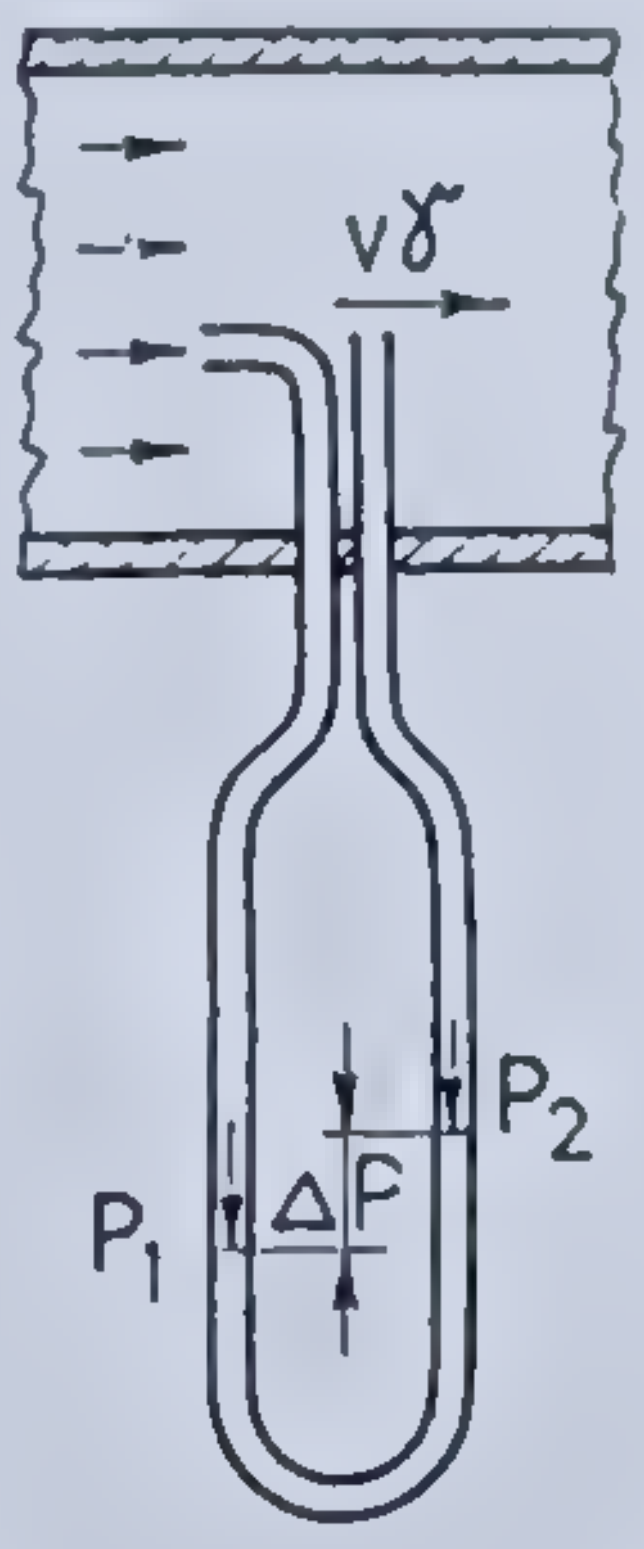


Fig. 7. Tub Pitôl.

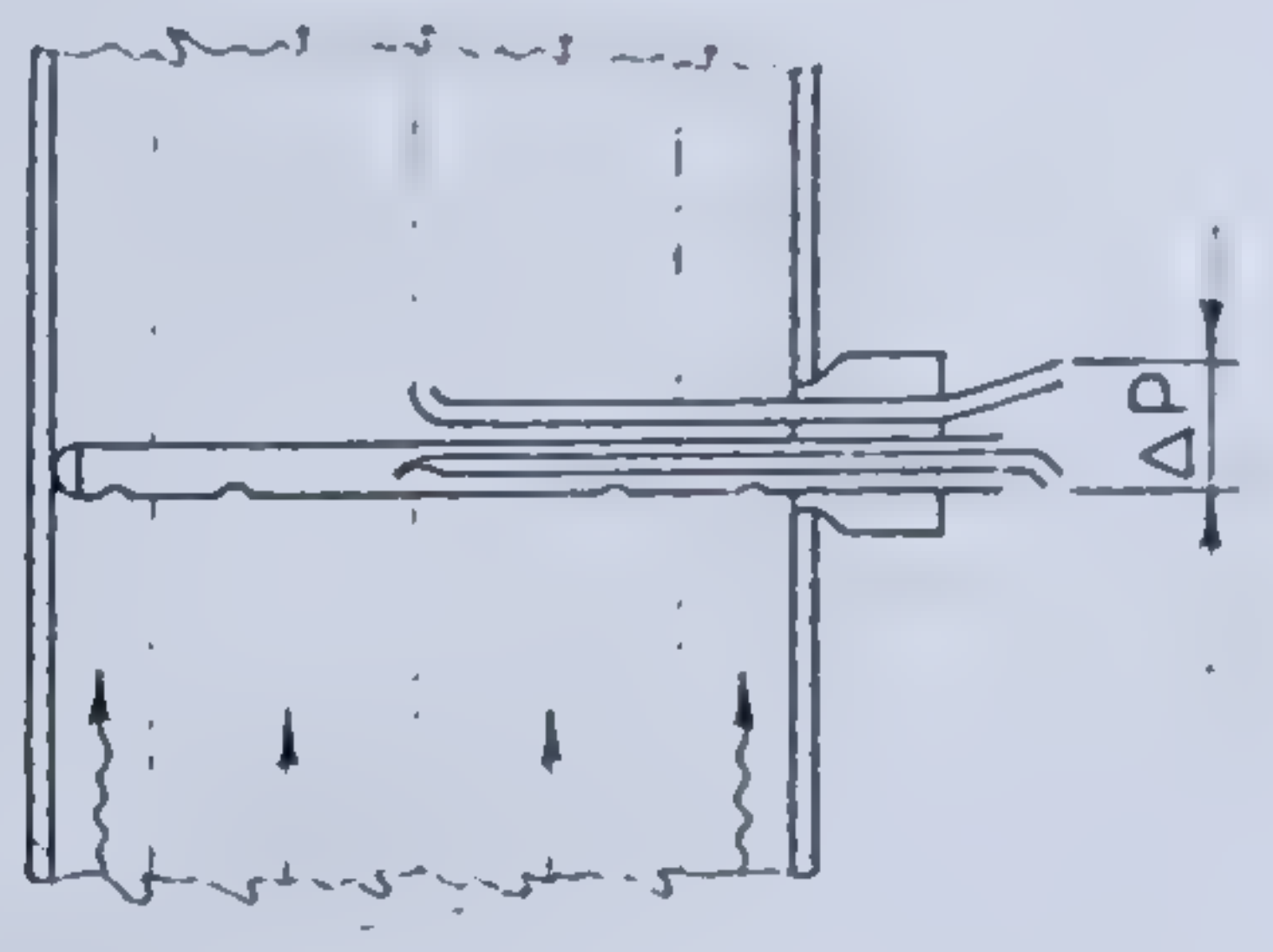


Fig. 8. Element Annubar.

**D. rotametrice.** Rotametrele sînt **d.** care funcționează pe principiul conservării energiei cinetice, debitul fiind proporțional cu rădăcina pătrată a vitezei corpului mobil din interiorul unui tub tronconic gradat, dispus vertical, prin care circulă fluidul de măsurat. Înălțimea de ridicare a corpului mobil (poziția sa) este determinată de mărimea debitului care trece prin aparat, tubul fiind gradat direct în unități de debit. Rotametrele sînt **d.** cu presiune diferențială constantă crescînd însă suprafața de curgere din jurul corpului mobil. Sînt caracterizate printr-o construcție simplă (fig. 9), au o pierdere mică de presiune, pot măsura debite foarte mici și pot fi utilizate pentru măsurarea fluidelor agresive. Ele au o largă aplicație în instalațiile chimice de laborator și pilot. În afara rotametrelor cu tub tronconic, în industria chimică se mai utilizează și rotametrele cu clapă (fig. 10), la care clapeta se depărtează de duză lăsînd fluidul să treacă prin suprafața liberă, indicînd prin poziția sa mărimea debitului. Deși cu erori de măsurare mari (cca 5 %), sînt aparate simple și se utilizează pe conducte cu diametre mai mari decît rotametrele cu tub tronconic.

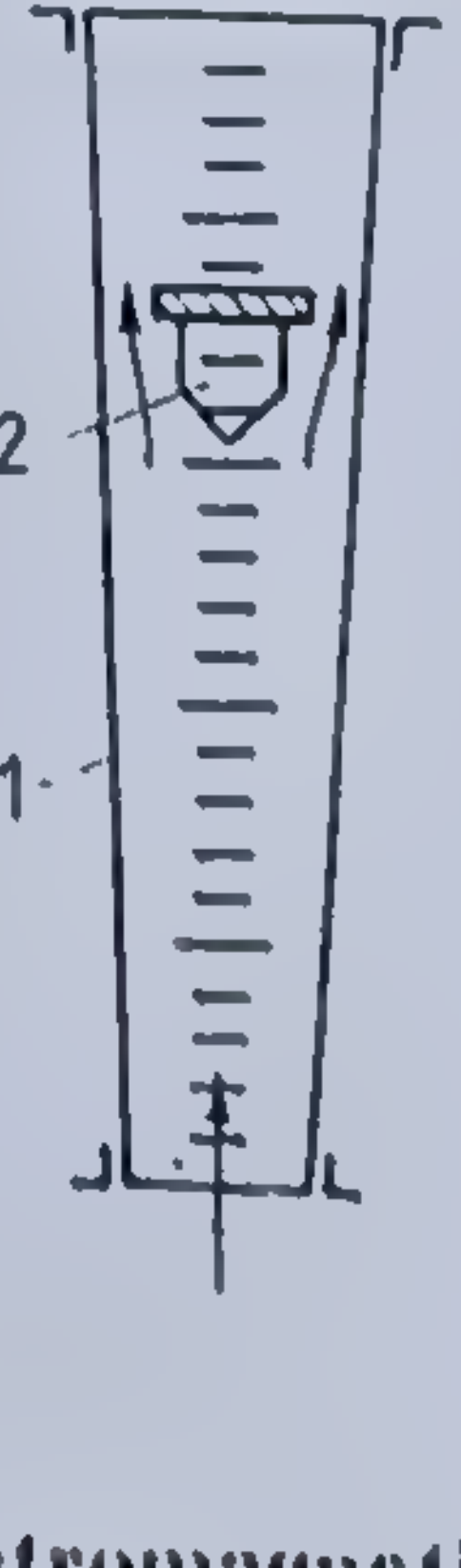


Fig. 9. Rotametru: *1*—corp tronconic; *2*—plutitor.

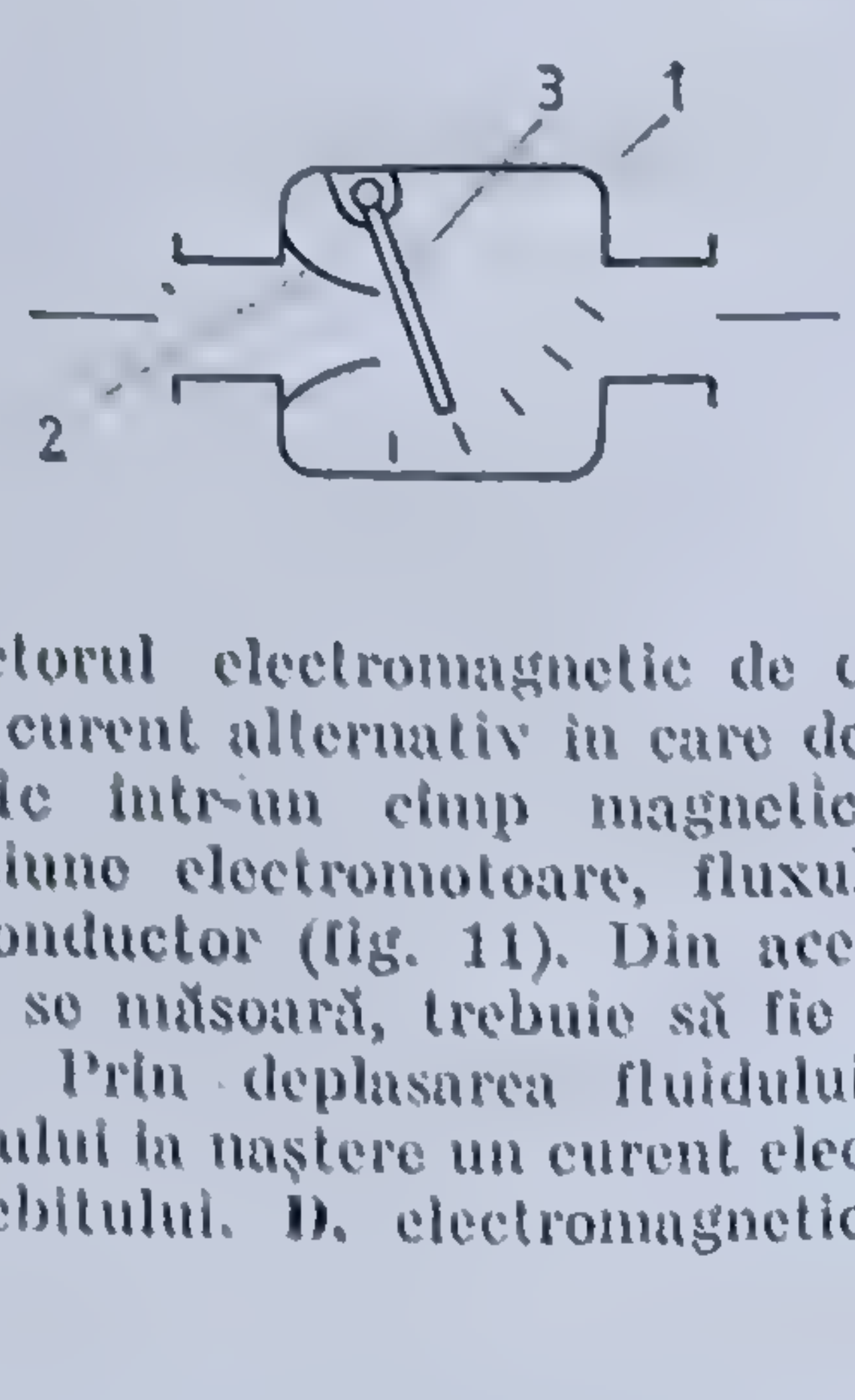


Fig. 10. Rotametru cu clapă: *1*—corp; *2*—duză; *3*—clapă.

**D. electromagnetice.** Traductorul electromagnetic de debit lucrează ca un generator de curent alternativ în care deplasarea unui conductor electric într-un cîmp magnetic de inducție *B* dezvoltă o tensiune electromotoare, fluxul de fluid îndeplinind rolul de conductor (fig. 11). Din această cauză, fluidul al cărui debit se măsoară, trebuie să fie bun conducător de electricitate. Prin deplasarea fluidului în cîmpul magnetic al traductorului ia naștere un curent electric proporțional cu mărimea debitului. **D.** electromagnetic se funcţie de *m*. Dispozitivele introduse în conducte se numesc *elemente primare*, iar toate celelalte instrumente necesare transmiterii şi afişării se numesc *elemente secundare*. Principalele elemente primare folosite pentru măsurarea diferenţială a debitului sînt următoarele: diafragma, ajutajul, tubul Venturi, tubul Pitôt, Annubar etc. *Diafragma* are cea mai mare utilizare în tehnică, avînd avantaje economice şi practice. Variantele constructive ale diafragmelor diferă prin formă şi prin modul de prelevare a presiunilor înainte şi după. Diafragma circulară are orificiul circular situat în axul conductei (fig. 3). Diafragma segment are orificiul de trecere sub forma unui segment de cerc (fig. 4). Pentru diametre mici ale conductelor, de regulă sub 20 mm, diafragmele se includ în traductoarele de presiune diferenţială pentru a asigura precizia măsurării şi a reduce spaţiul utilizat necesar măsurării. Aceste traductoare se numesc *traductoare de presiune diferenţială cu orificiu integrat*. Ele asigură o măsurare de debite mici de 0,1 — —10 $m^3/h$ pentru lichide şi 0,1—10 $m^3/h$ pentru gaze, debite des întîlnite în instalaţiile chimice pilot. *Ajutajul* este un dispozitiv de reducere locală a secţiunii de curgere a unui fluid într-o conductă sub presiune, conceput ca un orificiu circular axial a cărui secţiune se micşorează pînă ajunge un tub cilindric (fig. 5). Prin forma lor, ajutajele opun o rezistenţă mai mică la trecerea fluidelor, iar debitul care trece prin ele este cu cca 40 % mai mare decît la diafragme în aceleaşi condiţii de măsurare, asigurînd şi o precizie de măsurare mai mare în comparaţie cu diafragmele. Producînd o diferenţă de presiune mai mică la acelaşi debit de trecere prin ele, ajutajele dau o pierdere remanentă de presiune mai mică. *Tubul Venturi* este un dispozitiv de reducere a secţiunii de trecere a unei conducte sub presiune, de formă convergent—divergent, limita aval a porţiunii divergente reajungînd la secţiunea conductei (fig. 6). Acest dispozitiv asigură cea mai mică pierdere remanentă de presiune, fiind însă cel mai scump dintre toate dispozitivele de strangulare. *Tubul Pitôt* este o sondă prevăzută cu priza de presiune pentru măsurarea diferenţei dintre presiunea dinamică şi presiunea statică într-un punct al curentului de fluid (fig. 7), iar cu ajutorul acesteia se poate calcula debitul. Datorită simplităţii lor, a uşurinţei cu care se face montajul, a preţului redus etc., tuburile Pitôt sînt aparate de neînlocuit pentru cercetare şi încercări de scurtă durată. *Annubar* este un element primar care are două tuburi, dintre care unul paralel cu direcţia curentului, iar celălalt introdus într-o ţeavă găurită montată perpendicular pe direcţia de curgere a fluidului (fig. 8). La capătul sondei Annubar apare o presiune diferenţială în limite largi 5—25 000 mm $H_2O$, ceea ce permite măsurarea unei game mari de debite şi se poate monta în conducte cu secţiuni cuprinse între 15—4 500 mm $H_2O$, la conducte cu secţiuni rotunde sau dreptunghiulare.

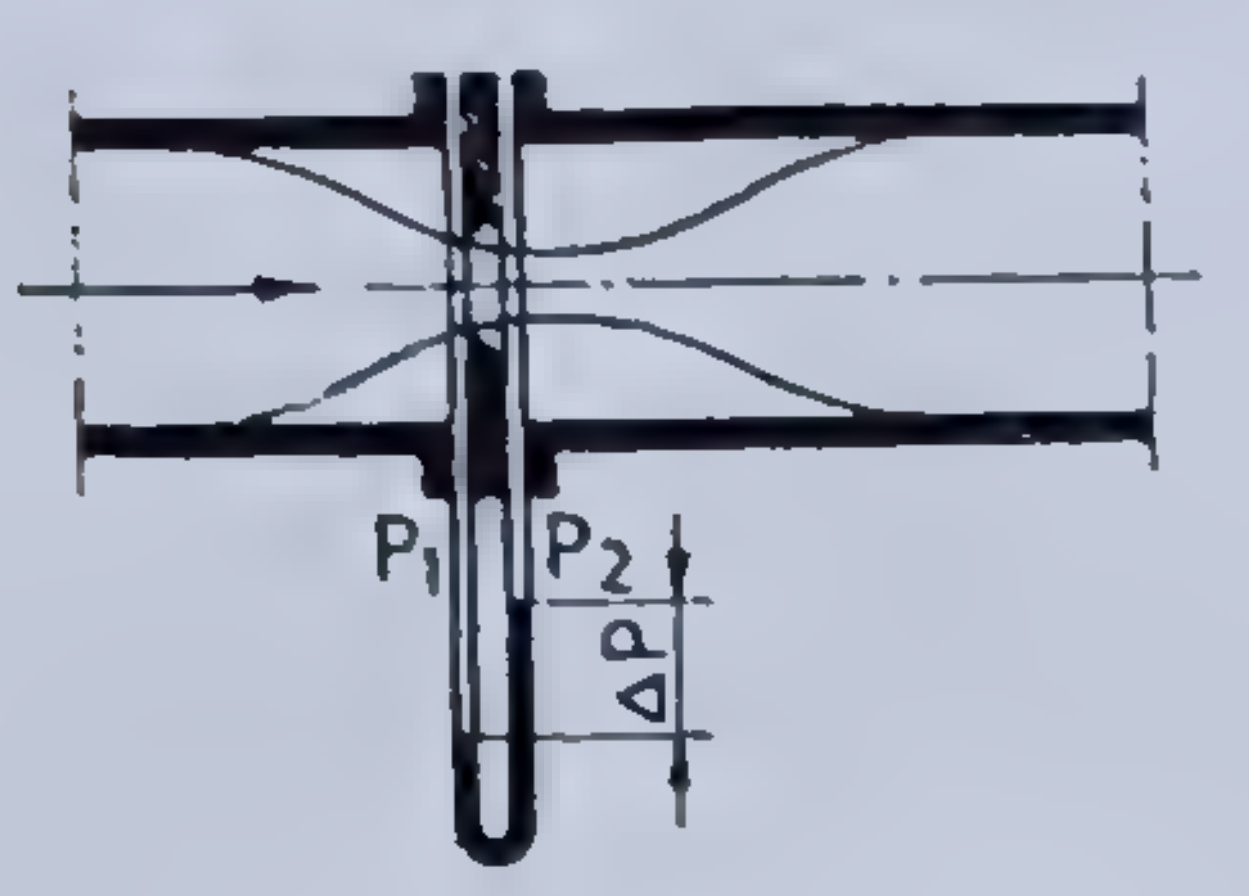


Fig. 3. Diafragmă circulară.

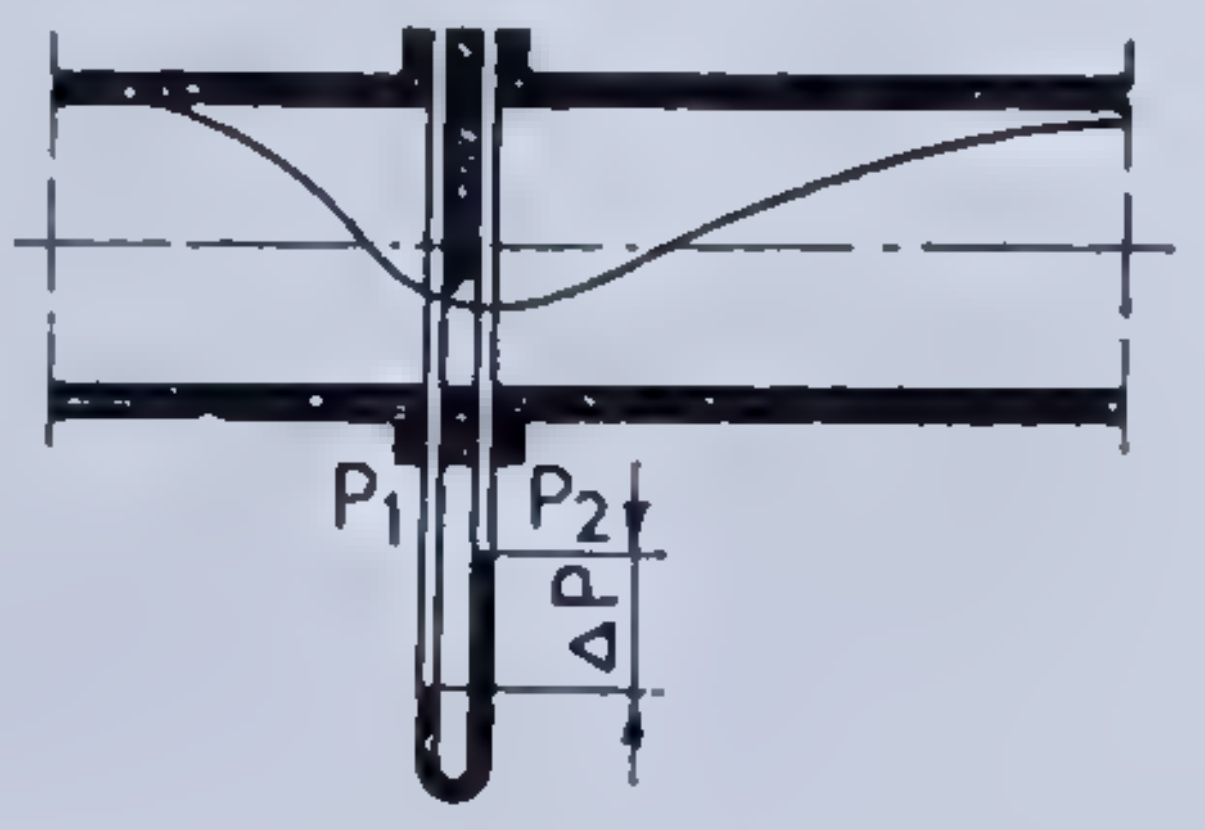


Fig. 4. Diafragmă segment.

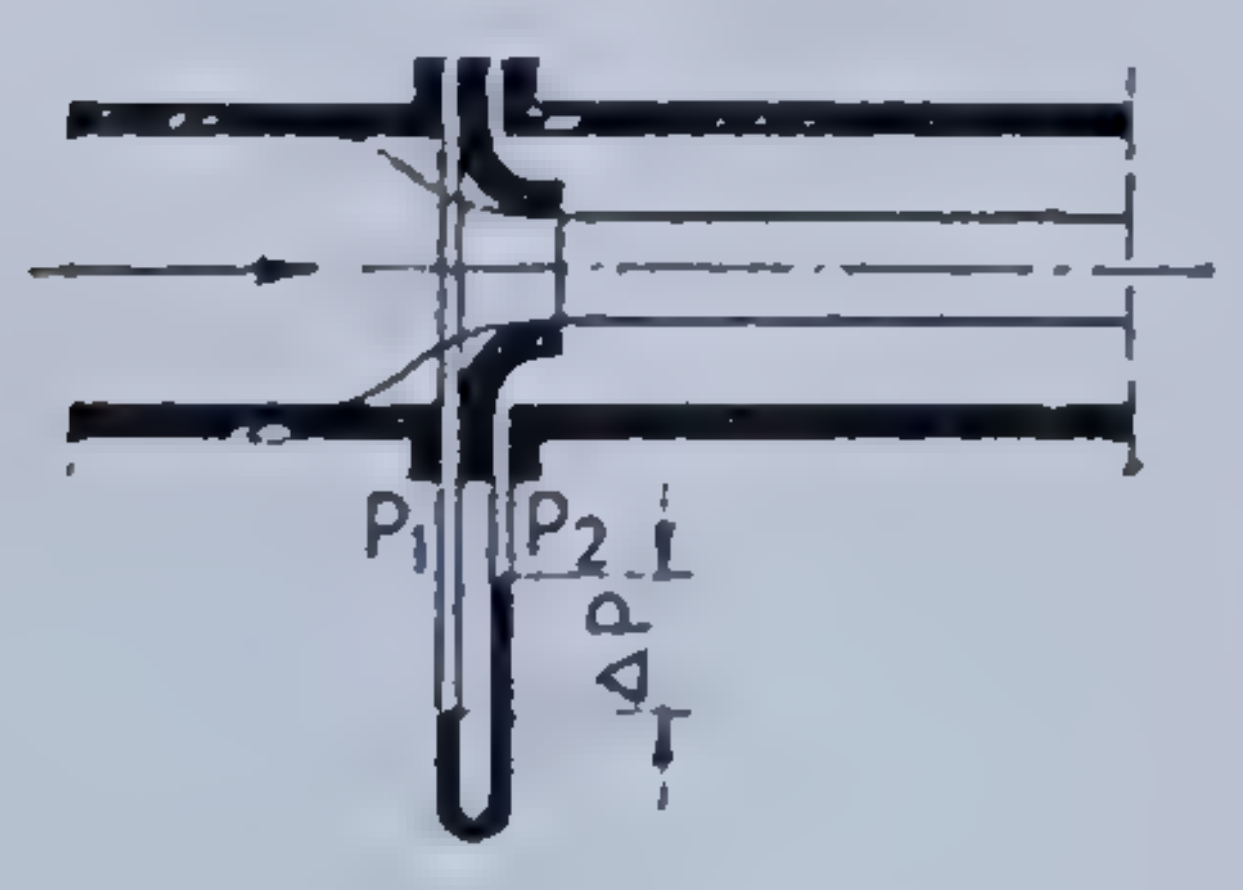


Fig. 5. Ajutaj.

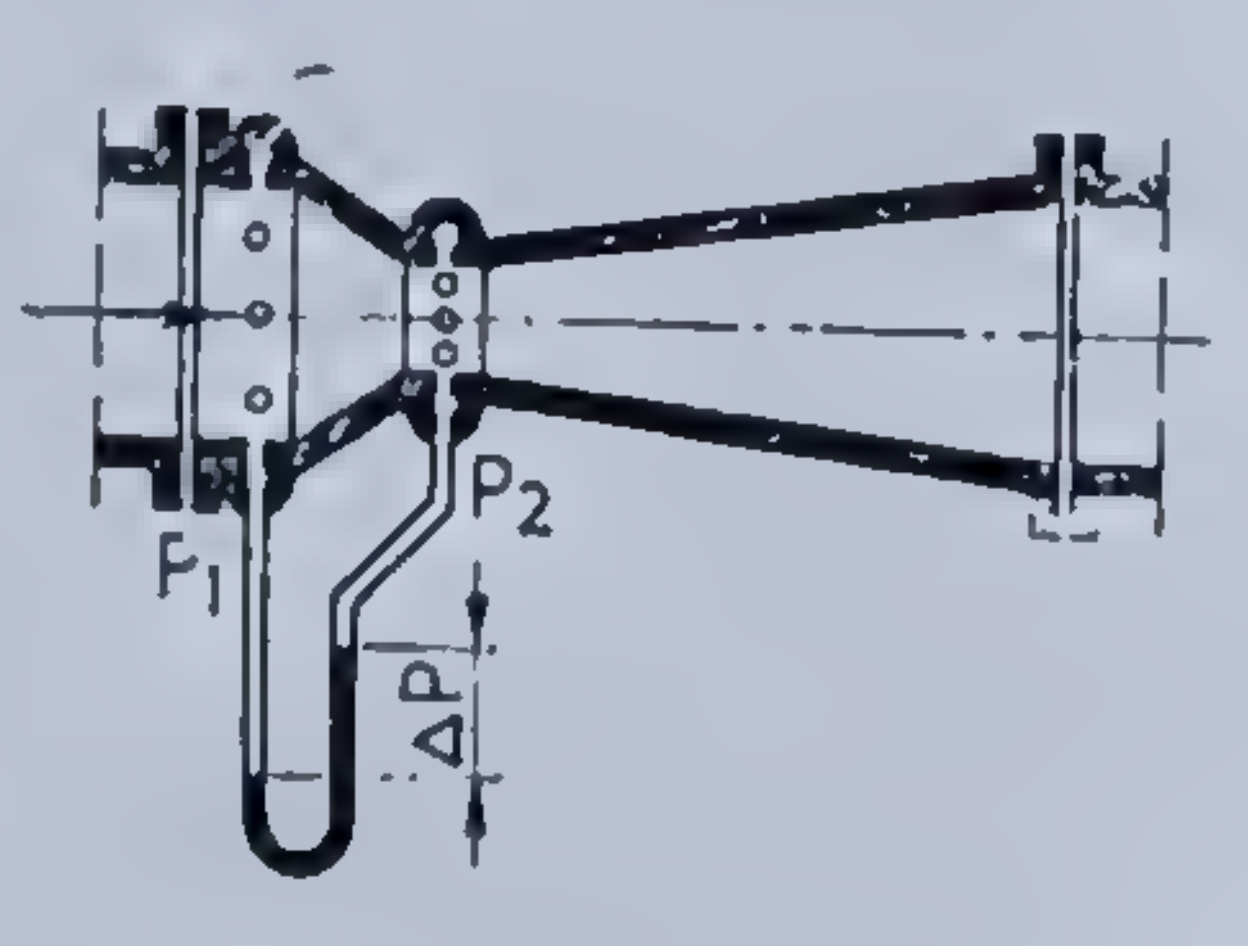


Fig. 6. Tub Venturi.

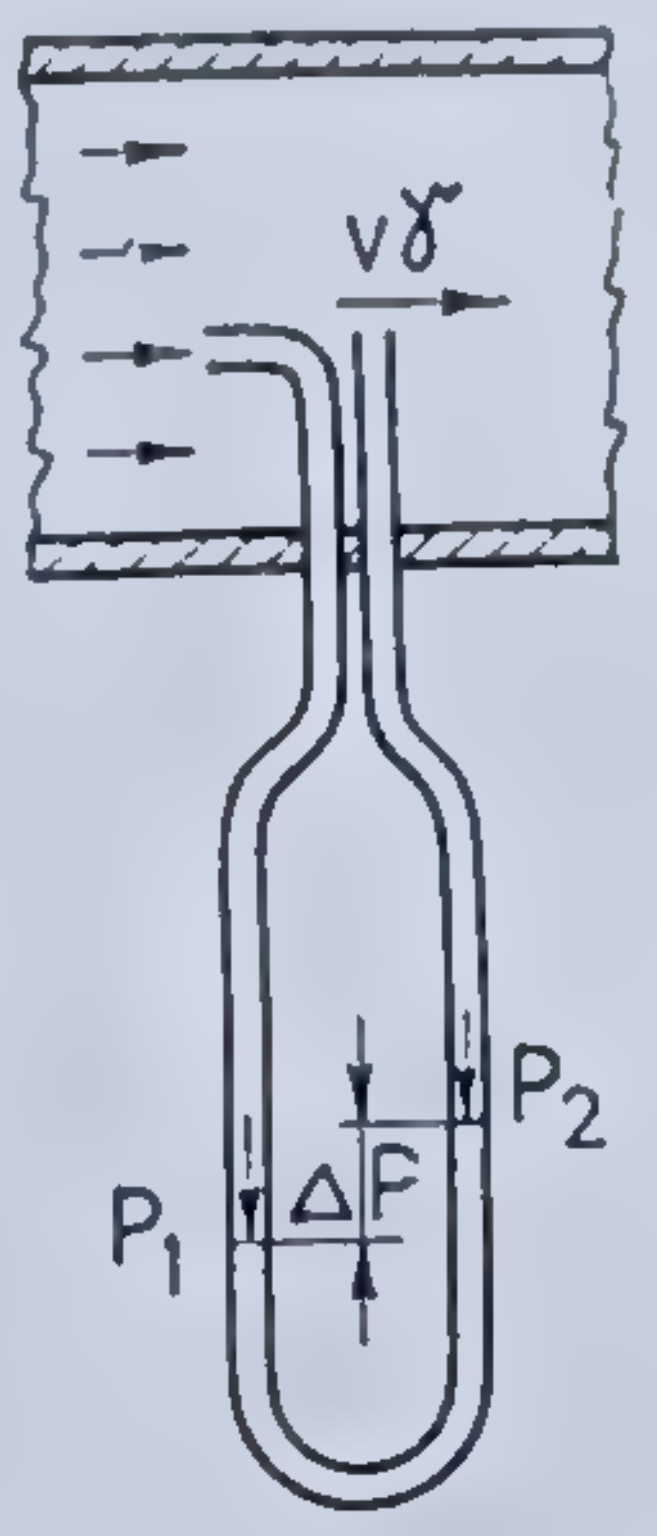


Fig. 7. Tub Pitôt.

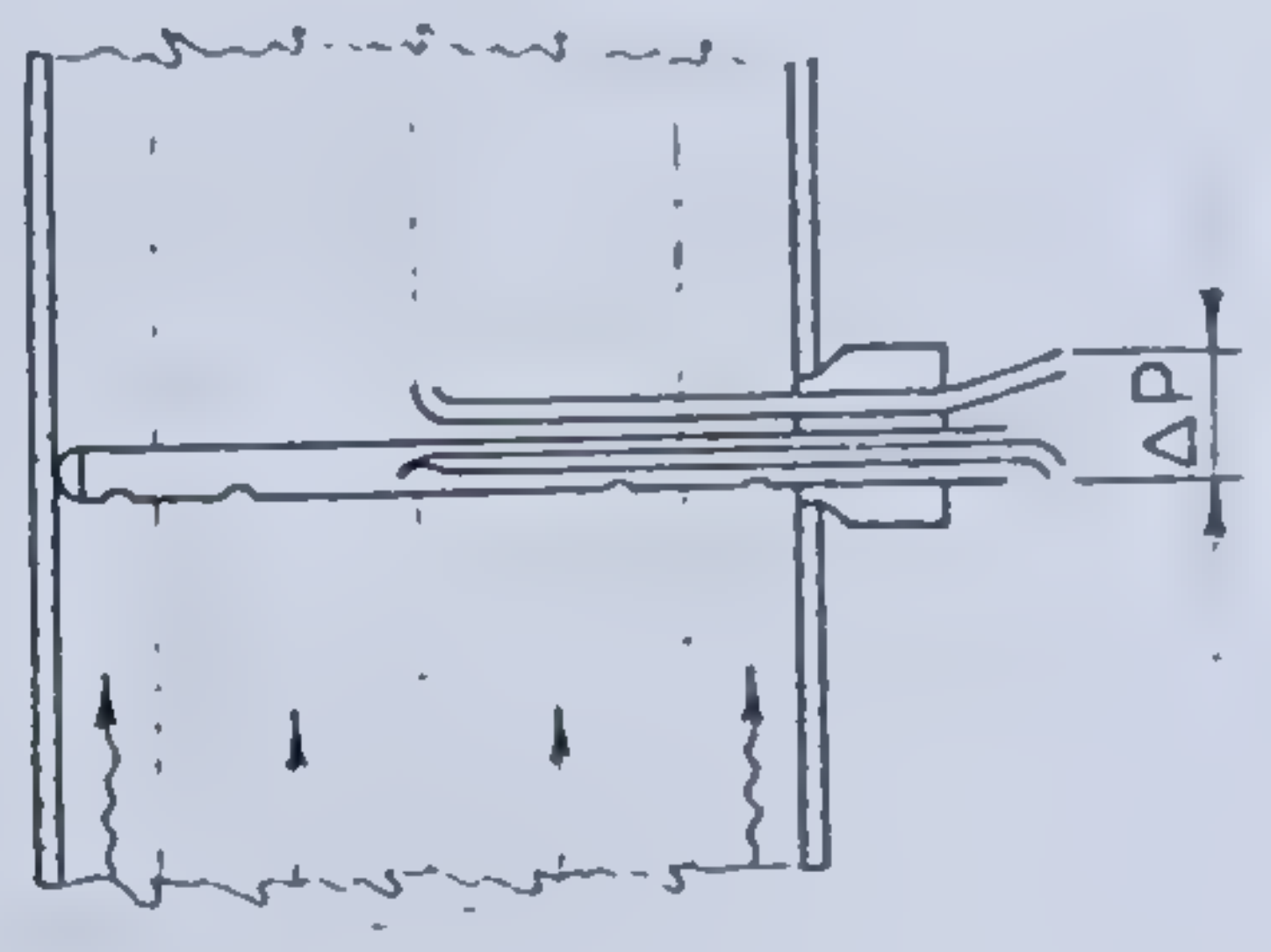


Fig. 8. Element Annubar.

**D. rotametrice.** Rotametrele sînt **d.** care funcţionează pe principiul conservării energiei cinetice, debitul fiind proporţional cu rădăcina pătrată a vitezei corpului mobil din interiorul unui tub tronconic gradat, dispus vertical, prin care circulă fluidul de măsurat. Înălţimea de ridicare a corpului mobil (poziţia sa) este determinată de mărimea debitului care trece prin aparat, tubul fiind gradat direct în unităţi de debit. Rotametrele sînt **d.** cu presiune diferenţială constantă crescînd însă suprafaţa de curgere din jurul corpului mobil. Sînt caracterizate printr-o construcţie simplă (fig. 9), au o pierdere mică de presiune, pot măsura debite foarte mici şi pot fi utilizate pentru măsurarea fluidelor agresive. Ele au o largă aplicaţie în instalaţiile chimice de laborator şi pilot. În afara rotametrelor cu tub tronconic, în industria chimică se mai utilizează şi rotametrele cu clapă (fig. 10), la care clapeţa se depărtează de duză lăsînd fluidul să treacă prin suprafaţa liberă, indicînd prin poziţia sa mărimea debitului. Deşi cu erori de măsurare mari (cca 5 %), sînt aparate simple şi se utilizează pe conducte cu diametre mai mari decît rotametrele cu tub tronconic.

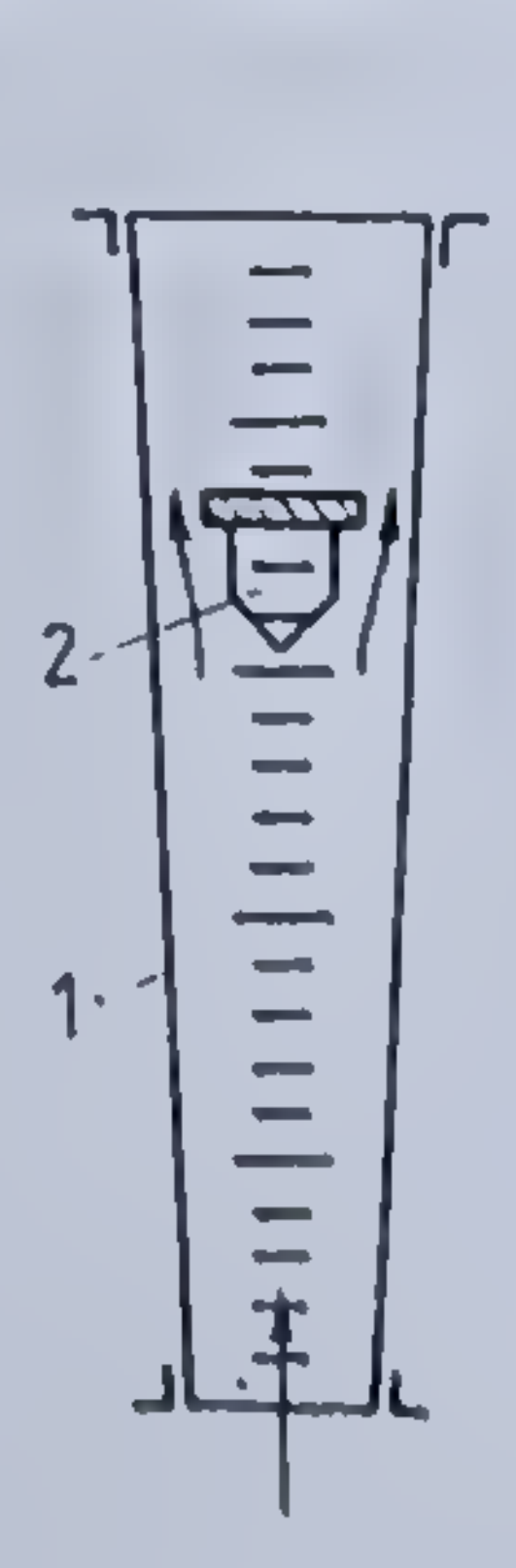


Fig. 9. Rotametru:
*1*—corp tronconic; *2*—plutitor.

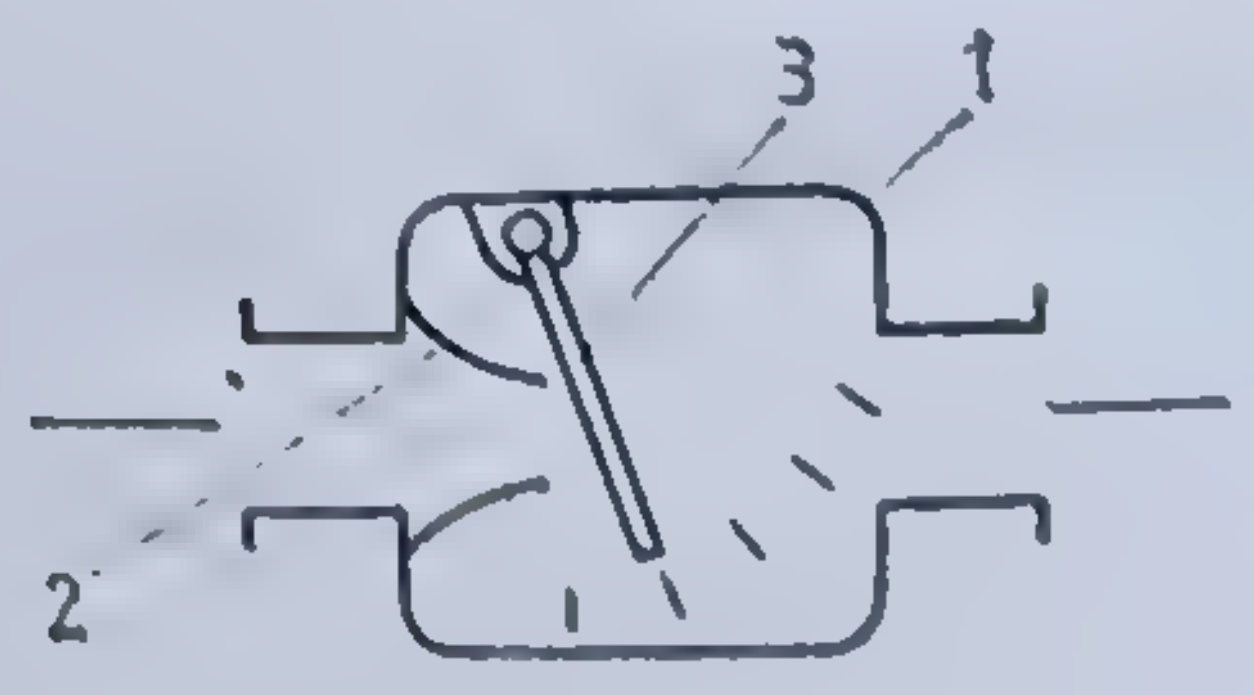


Fig. 10. Rotametru cu clapă:
*1*—corp; *2*—duză; *3*—clapă.

**D. electromagnetice.** Traductorul electromagnetic de debit lucrează ca un generator de curent alternativ în care deplasarea unui conductor electric într-un cîmp magnetic de inducţie *B* dezvoltă o tensiune electromotoare, fluxul de fluid îndeplinind rolul de conductor (fig. 11). Din această cauză, fluidul al cărui debit se măsoară, trebuie să fie bun conducător de electricitate. Prin deplasarea fluidului în cîmpul magnetic al traductorului ia naştere un curent electric proporţional cu mărimea debitului. **D.** electromagnetic se compune dintr-un segment de conductă, un electromagnet și doi electrozi în contact cu fluidul care curge prin interiorul conductei. Măsurarea debitelor în industria chimică cu ajutorul d. electromagnetice prezintă o serie de avantaje, între care: nu există pierderi suplimentare de presiune; debitul volumetric măsurat nu depinde de viscozitatea și densitatea fluidului; pot măsura o gamă largă de debite; au o precizie ridicată; pot măsura lichide agresive chimic și cu particule solide în suspensie. O condiție a măsurării corecte este ca fluidul să umple complet secțiunea de trecere a traductorului electromagnetic.

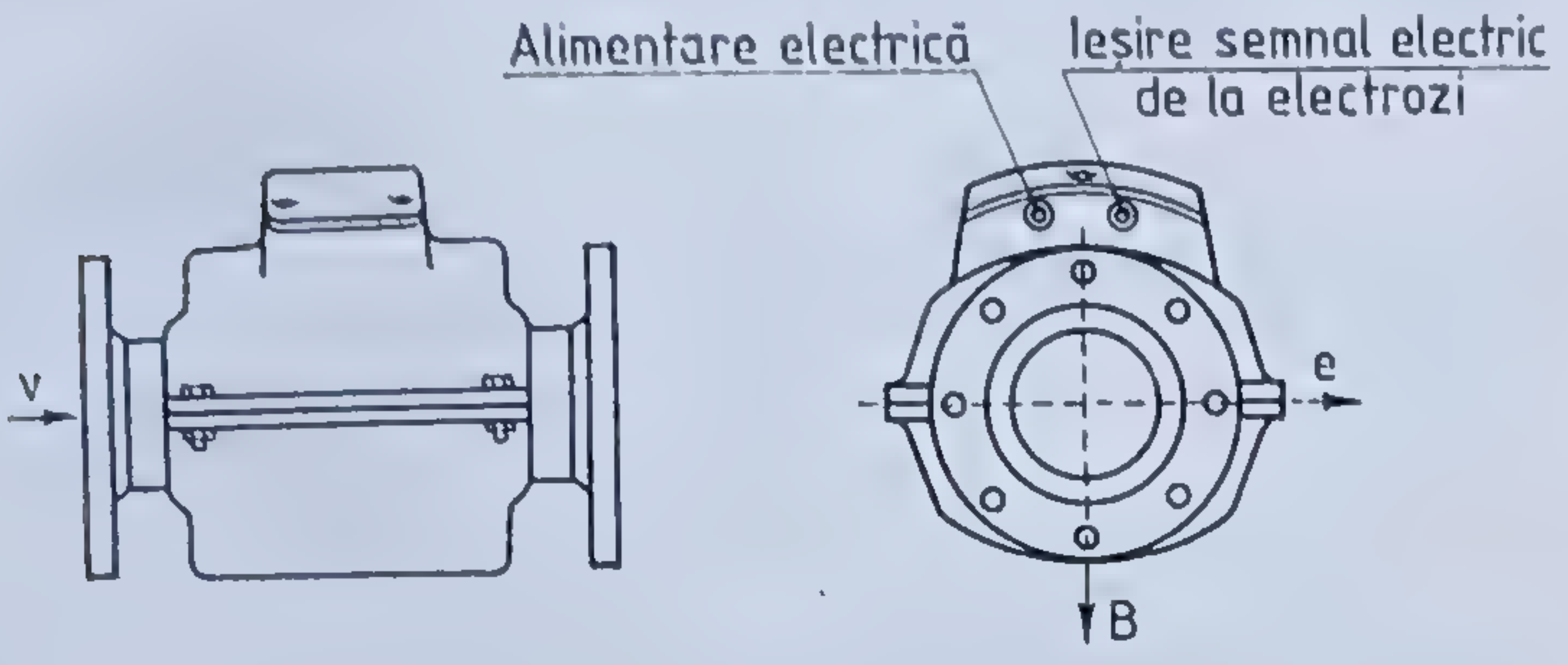


Fig. 11. Debitmetru electromagnetic.

**D. cu turbină.** Aceste aparate sint traductoare de debit bazate pe principiul turbinei. Un **d.** cu turbină se compune dintr-un segment de conductă cilindrică în a cărei secțiune se rotește, teoretic fără frecare, o turbină avînd axul în centrul secțiunii. Viteza de rotație a turbinei este proporțională cu viteza (debitul) fluidului care trece prin segmentul de conductă. Deși asigură o măsurare precisă, aceste aparate nu au mare aplicație deoarece fluidul măsurat trebuie să fie curat, suspensiile blocînd turbina.

**D. ultrasonice.** Traductoarele ultrasonice folosesc impulsuri ultrasonice transmise perpendicular pe direcția curgerii fluidului care sint deviate și reflectate de mai multe ori pe pereții interiori ai țevii, parte din energia impulsurilor fiind recepționată după ce străbat pereții țevii (fig. 12). Mișcarea lichidului produce o deviere în raport cu traductoarele-receptoare. Debitul de fluid este direct proporțional cu tensiunea de ieșire. În general, din cauza costului ridicat, **d.** ultrasonice își găsesc o aplicație redusă și se folosesc numai la unele măsurări pentru care celelalte metode sint inaplicabile.

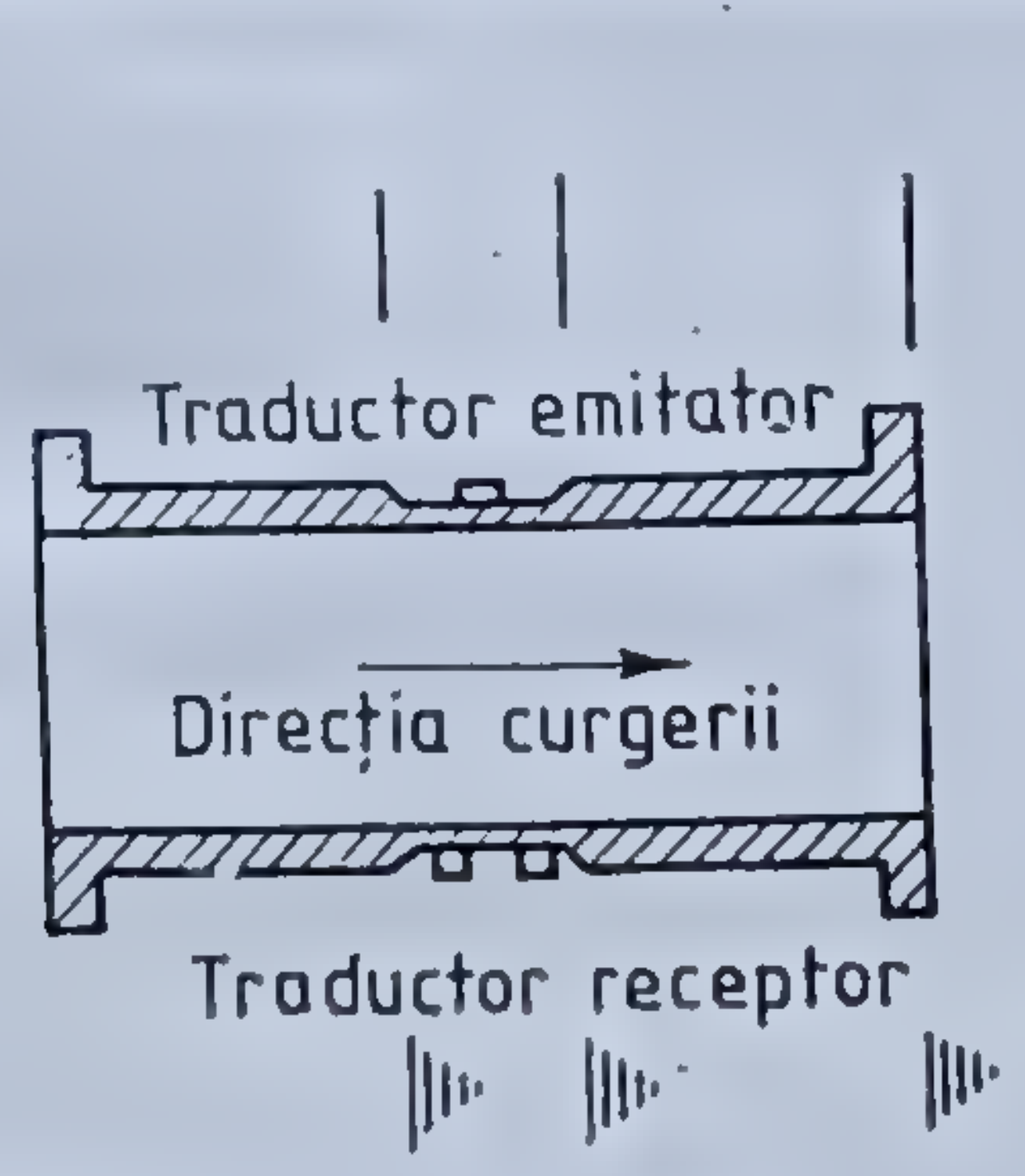


Fig. 12. Schema debitmetrului ultrasonic.

**D. cu ionizare.** Traductoarele cu ionizare sint construite pe principiul ionizării fluidului măsurat și măsurarea efectelor dependente de debit. Se construiesc diverse tipuri de **d.** cu ionizare, depinzînd de felul ionizării. Aceste **d.** au o aplicabilitate redusă în practică.

**D. dozatoare.** În industria chimică atît în instalațiile pilot, cît și în cele industriale este necesară măsurarea debitului de volum sau masă în vederea desfășurării reacțiilor chimice cu respectarea cantităților de substanțe rezultate din calcule. Funcție de specificul desfășurării reacțiilor chimice dozarea componenților ce intervin în reacții se face prin dozare continuă și prin dozare pentru cantități finite. În dozarea continuă, componenții se dozează continuu, în cantități precise, operația avînd loc atîta timp cît se desfășoară procesul tehnologic. În acest caz, între cantitățile prescrise pentru fiecare component există rapoarte bine stabilite. Pentru ca fiecare component să poată fi dozat este necesară mai întîi măsurarea debitului, utilizînd unul din traductoarele prezentate anterior și apoi reglarea sa, adică menținerea pe tot timpul reacției a debitului prescris. Pentru a realiza aceasta, se introduc în lanțul elementelor de măsurare elemente de reglare și elemente de execuție. Elementele de reglare, denumite și regulatoare, sint destinate obținerii mărimii de comandă astfel încît să se asigure îndeplinirea dezideratelor de conducere formulate la nivelul mărimii măsurate. Mărimea de comandă rezultată se aplică elementului de execuție care, la rîndul său, furnizează o mărime de execuție care acționează asupra procesului reglat modificînd cantitatea de material sau energie ce intervine în proces. Dozarea pentru cantități finite se utilizează în procese tehnologice discontinue. În acest caz dozarea se termină atunci cînd se atinge o cantitate de material prescrisă, cantitate rezultată din calculele desfășurării reacțiilor chimice. Pentru determinarea momentului terminării dozării, adică atingerea valorii prescrise, se introduc în lanțul elementelor de măsurare elemente de integrare cu dispozitive de comandă la atingerea valorii prescrise. Dispozitivele de comandă pot fi electrice sau mecanice. De regulă, pentru acest tip de dozare, se utilizează fie traductoarele de debit descrise, cu toate elementele auxiliare necesare, fie aparate pentru măsurarea cantităților de fluide denumite contoare volumetrice. În dozările industriale contoarele se utilizează în special pentru lichide. Dintre contoarele volumetrice, cele mai robuste, mai precise și cu domenii de debite întinse sint contoarele cu roți ovale, care își găsesc o largă răspîndire în instalațiile chimice (fig. 13). Contorul cu roți ovale se compune din două roți dințate ovale, montate într-o carcasă metalică în care se pot roti angrenate pe axe. Roțile dințate și partea interioară a carcasei sint prelucrate foarte fin, astfel că lichidul să nu poată trece nemăsurat printre roți sau printre roți și carcasă. De aceea se pot construi contoare cu precizie de 0,5% și în cazuri speciale chiar mai mică. În exploatare, pentru o funcționare sigură, se montează în amonte filtru fin de impurități. Contoarele cu roți ovale se execută în mai multe variante constructive și funcționale: contoare cu integrare; contoare cu integrare și contact electric la valoarea prescrisă; contoare cu integrare și blocare

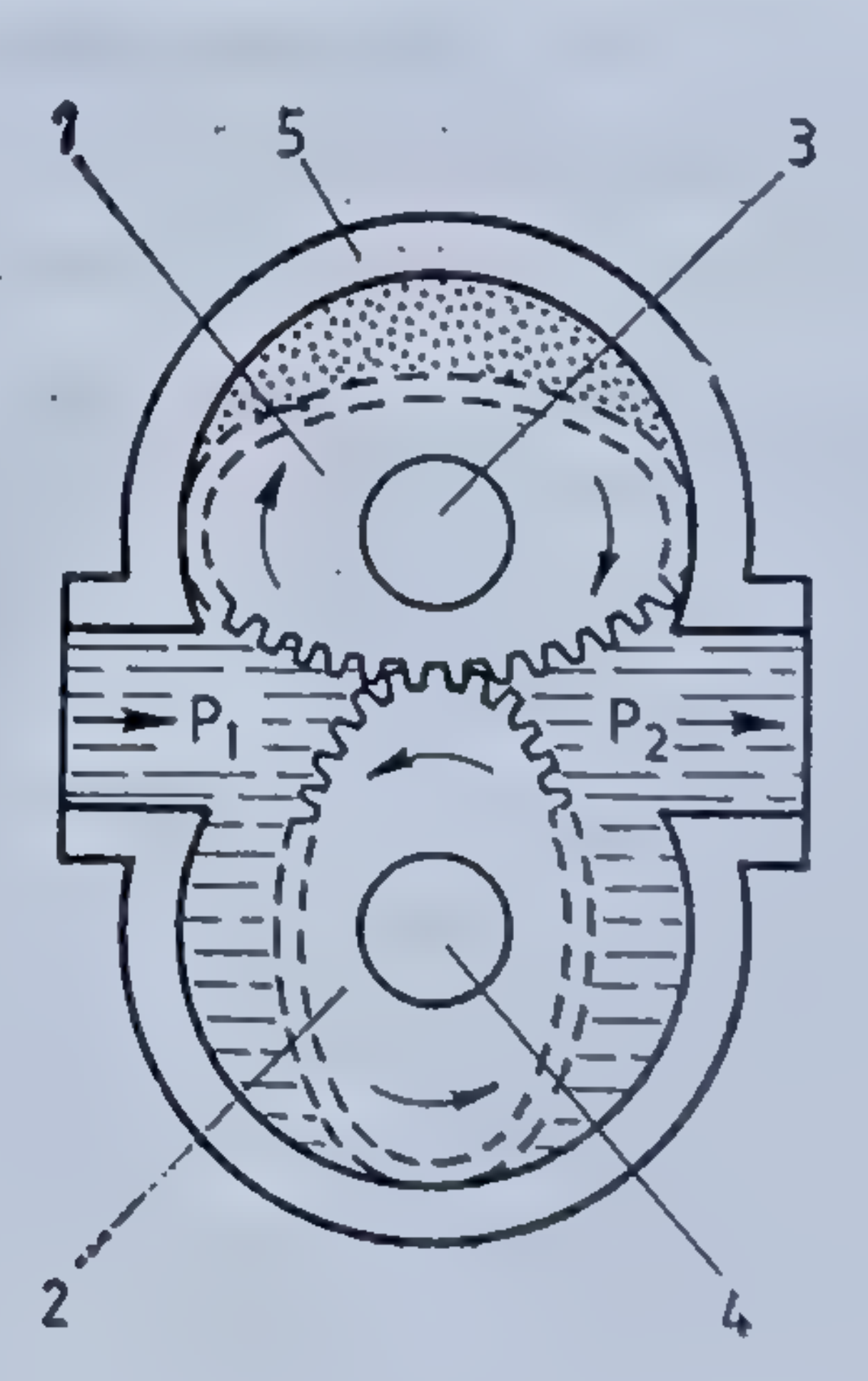


Fig. 13. Contoare cu roți ovale:
*1, 2* — roți dințate; *3, 4* — axe; *5* — carcasă.

la valoarea prescrisă (blocarea fiind electrică sau mecanică). Funcția de integrare și blocare a contoarelor cu roți ovale poate fi locală sau la distanță. Prețul acestor contoare crește mult odată cu mărirea diametrului lor.

**D. dozatoare gravimetrice.** Metodele de măsurare care folosesc cîntărirea se numesc metode gravimetrice. Substanțele pulverulente și cele solide utilizate în tehnologiile chimice trebuie cîntărite și dozate. În afară de cîntărirea directă există metode tehnice moderne de cîntărire în flux și dozare, metode cu largă aplicabilitate în industria chimică. Metoda de cîntărire care permite o măsurare și în flux se bazează pe utilizarea ca traductoare a dozelor tensiometrice a căror rezistență electrică se schimbă funcție de forța ce apasă pe doză, fapt ce face posibil ca într-un lanț de măsurare să apară o mărime electrică (curent, tensiune) proporțională cu greutatea materialelor cîntărite. Dispozitivele pentru reglarea debitelor de materiale solide și pulverulente poartă denumirea și de dozatoare. Ele pot fi cu bandă, cu șurub melc și cu raclete. Cantitatea de material transportat poate fi reglată fie prin variația înălțimii stratului, fie prin variația vitezei benzii transportoare. Acest sistem de măsurare poate fi prevăzut cu dispozitive de integrare și prescriere. În afară de cîntărirea și dozarea materialelor solide, în procesele chimice se utilizează tot mai frecvent metoda dozării lichidelor prin metode gravimetrice. Această metodă folosește ca traductoare tot dozele tensiometrice. Metoda se utilizează în cazul dozării succesive a mai multor componenți lichizi și solizi într-un reactor, greutatea reactorului fiind măsurată, și la atingerea valorilor prescrise de substanțe se dă comanda către elementele de execuție care opresc dozarea, respectiv curgerea materialelor în reactor, trecîndu-se la alt component. Metoda permite un înalt grad de automatizare, inclusiv utilizarea calculatoarelor electronice care pot ține evidența cantităților utilizate pentru toți componenții și pentru toate rețetele. V. și *termoanemometrie*.

**DEBITUL DOZEI** (*d.D.*) (de radiații nucleare), doza absorbită (*D*) în unitatea de timp, adică cantitatea de energie a radiațiilor nucleare absorbită într-o unitate de masă $\Delta m$ (sau element de volum $\Delta v$), în unitatea de timp $\Delta t$ (h, min, s). În funcție de natura radiației nucleare și a geometriei sursei de radiații, *d.D.* absorbite se poate exprima în mai multe variante.

**D.d. pentru o sursă de radiații gamma, punctiformă și izotropă** se calculează cu ajutorul relațiilor următoare. Conform definiției *d.D.*, pentru un corp expus iradierii cu radiații electromagnetice ($\gamma$) sau corpusculare ($\alpha$, $\beta$ și $n$), ecuația diferențială a dozei absorbite este:

$$D = \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}m} = \frac{1}{\rho} \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}V} \tag{1}$$

iar cea a debitului:

$$d.D. = \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

în care $t$ este timpul de referință (s, min, h). Formula generală pentru calculul *d.D.*, în cazul atenuării exponențiale (radiațiile gamma se atenuează după legea exponențială) este:

$$d.D. = 1{,}7 \cdot 10^5 \, \frac{n_\gamma E_\gamma \Lambda}{r^2} (\mu_{en}/\rho) \, e^{-\sum_{i=1} (\mu_{en}/\rho_i) X_i}, \; \frac{\mathrm{rad}}{\mathrm{h}} \tag{3}$$

în care: rad este unitatea de măsură a dozei absorbite, 1 rad = 100 erg/g = $1 \cdot 10^{-2}$ J/kg; $n_\gamma$ — numărul de cuante $\gamma$ ce corespunde unui act de dezintegrare a substanței radioactive; $E_\gamma$ — energia radiațiilor $\gamma$, MeV; $\Lambda$ — activitatea sursei $\gamma$, Ci (1 Ci = $3{,}7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări/s = $3{,}7^{10}$ Bq); $\mu_{en}/\rho$ — coeficientul masic de absorbție (atenuare) a radiațiilor $\gamma$ în materialul respectiv (cm²/g), $\rho$ fiind densitatea materialului absorbant, $\mu_{en}$ — coeficientul liniar de atenuare a radiațiilor $\gamma$; $X$ — grosimea stratului de material absorbant prin care au trecut radiațiile. D.d. de radiații $\gamma$ de la o sursă cu activitatea de 1 Ci la distanța de 1 m în aer, se prezintă în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Debitul dozei de radiații $\gamma$ de la o sursă cu activitatea de 1 Ci la distanța de 1 m, în aer**

| Radionuclidul | $T_{1/2}$ | Energia radiației MeV | Debitul dozei rad/h/Ci, la 1 m |
|---|---|---|---|
| $^{22}$Na | 2,6 a | 1,3 | 1,32 |
| $^{24}$Na | 15,0 h | 1,38; 2,76 | 1,89 |
| $^{42}$K | 12,4 h | 1,5 | 0,15 |
| $^{51}$Cr | 27 d | 0,32 | 0,02 |
| $^{52}$Mn | 5,7 d | 0,73; 1,46 | 1,93 |
| $^{54}$Mn | 300 d | 0,84 | 0,49 |
| $^{59}$Fe | 45 d | 1,1; 1,3 | 0,67 |
| $^{58}$Co | 72 d | 0,50; 0,81 | 0,56 |
| $^{60}$Co | 5,3 a | 1,17; 1,33 | 1,35 |
| $^{65}$Zn | 245 d | 1,11 | 0,30 |
| $^{74}$As | 17,5 d | 0,60 | 0,46 |
| $^{76}$As | 27 h | 0,5—2,05 | 0,33 |
| $^{82}$Br | 36 h | 0,55—1,35 | 1,50 |
| $^{130}$I | 12,6 h | 0,42—0,74 | 1,25 |
| $^{131}$I | 8,0 d | 0,08—0,72(0,36) | 0,225 |
| $^{132}$I | 2,3 h | 0,69—2,00 | 1,21 |
| $^{137}$Cs | 30 a | 0,66 | 0,33 |
| $^{170}$Tm | 129 d | 0,08 | 0,005 |
| $^{182}$Ta | 111 d | 0,15—1,22 | 0,61 |
| $^{192}$Ir | 74 d | 0,13—0,61 | 0,50 |
| $^{193}$Au | 2,7 d | 0,41—1,09(0,41) | 0,24 |
| Ra(B+C) | — | Filtrat printr-un ecran de Pb de 0,5 mm | 0,83 |

**D.d. pentru un flux de radiații gamma** ($\gamma$) se consideră un fascicul monoenergetic de radiații $\gamma$ de energie $E_0$ și intensitate $I_0$ care în intervalul de timp $t$ cade perpendicular pe suprafața $F$. Relația dintre energia fasciculului, intensitate și doză este dată de:

$$E_0 = \int_0^t \int_0^F I_0 \, \mathrm{d}t \, \mathrm{d}F \tag{4}$$

Presupunînd că $I_0$ este constant în timp și spațiu, relația (4) devine:

$$E_0 = I_0 F \cdot t \tag{5}$$

Deoarece condițiile anterioare atribuite relației (4) sînt ideale, în realitate orice suprafață străbătută de un fascicul de radiații, care are o anumită grosime și un anumit coeficient masic de atenuare $\mu/\rho$, determină o absorbție a radiațiilor respective. Pentru un volum de masă d$m$ al suprafeței $F$, în care are loc atenuarea, știind că d$m = \rho d \times F$, relația energiei absorbite în acest volum este exprimată astfel:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}m} = \frac{\mu}{\rho} \frac{E_0}{F} e^{-\mu X} \tag{6}$$

D.d. absorbite, în acest caz, se poate exprima prin ecuația:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}m} \mathrm{d}t = \frac{\mu}{\rho} \frac{E_0}{F} t e^{-\mu X} \tag{7}$$

Pentru calculul de rutină al *d.D.* absorbite, dat de un fascicul $\Phi$ de radiații $\gamma$ de energie $E_\gamma$(MeV), se folosește relația :

$$d.D. = 5{,}76 \cdot 10^{-8}\, \Phi\, E_\gamma \frac{\mu}{\rho}\ (\mathrm{rad/h}), \qquad (8)$$

în care $\Phi$ se exprimă în nr. de fotoni/cm². s, iar $\mu/\rho$ în cm²/g. **Debitul expunerii** (deși se folosește în prezent mai rar, fiind înlocuit cu „debitul dozei absorbite") se calculează conform formulei (8a) cînd mediul este aer și distanța de la sursă la obiectul iradiat este mică :

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = 1{,}93 \cdot 10^{5}\, \frac{n_\gamma E_\gamma \Lambda\, \mu_{en}}{r^2 \rho}\ \mathrm{R/h.\,Ci} \qquad (8a)$$

în cazul cînd distanța este mai mare (factorul de atenuare masică devine important, atenuarea avînd loc exponențial) formula (8a) devine :

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = 1{,}93 \cdot 10^{5}\, \frac{n_\gamma E_\gamma \Lambda}{r^2}\, \frac{\mu_{en}}{\rho}\, e^{-\sum\limits_{i=1} (\mu_{en}/\rho) x_i} \qquad (8b)$$

în care $n_\gamma$ este factorul de schemă de dezintegrare, reprezentînd numărul de cuante $\gamma$ emise la un act de dezintegrare ; $E_\gamma$ — energia radiațiilor $\gamma$ ; $\Lambda$ — activitatea sursei, Ci ; $\mu_{en}/\rho$ — coeficientul masic de atenuare (pentru aer $\mu_{en}/\rho$ este 0,0275 cm²/g), $\rho$ — densitatea mediului absorbant ; $\mu_{en}$ — coeficientul de atenuare ; $x$ — grosimea stratului de mediu absorbant al radiațiilor $\gamma$, g/cm²,

**D.d. pentru radiațiile beta ($\beta$) și alte particule încărcate.** Calculul *d.D.* absorbite pentru un fascicul de radiații $\beta$ se face de la caz la caz, utilizînd atît formule exacte acolo unde este nevoie de precizie, cît și formule empirice confirmate experimental. Astfel, considerînd că absorbția radiațiilor $\beta$ se face într-un mediu în care parcursul radiației este egal cu cel în țesutul biologic, calculul *d.D.* absorbite se poate realiza cu ajutorul relației :

$$d.D. = \frac{N_\beta\, E_\beta\, 1{,}6 \cdot 10^{-6}\, t.\, 3600}{d}\ (\mathrm{rad/h}) \qquad (9)$$

în care $N_\beta$ este numărul de particule $\beta$ emise de sursa radioactivă pe cm². s ; $E_\beta$ — energia maximă a spectrului de radiații $\beta$, MeV ; $t$ — timpul, h ; 1,6. 10⁻⁶ este factorul de transformare a unităților erg în rad ; $d$ — grosimea stratului de absorbție totală a radiației de energie maximă din spectrul respectiv. În cazul surselor de radiații $\beta$ monoenergetice, *d.D.* pentru țesutul biologic se calculează conform ecuației :

$$d.D. = \frac{1}{100}\, \frac{\Lambda.\, S_\beta E_\beta.\, t}{4\pi X^2 \rho R}\ (\mathrm{rem}), \qquad (10)$$

în care : $\Lambda$ reprezintă activitatea sursei, Ci dezintegrări/s ; $E_\beta$ — energia radiației $\beta$, erg ; $X$ — distanța de la sursă, cm ; $R$ — parcursul, cm ; $\rho$ — densitatea mediului, g/cm³ ; $t$ — timpul de expunere, $s$ ; $S_\beta$ — factorul de schemă ce indică numărul de particule $\beta$ emise la un act de dezintegrare. Dacă sursa $\beta$ emite radiații de energii diferite, atunci în relația (10) în locul termenilor $S_\beta E_\beta$ se introduce suma $\sum S_i E_i$.

**D.d. pentru radiațiile alfa ($\alpha$) și protoni.** Deși au o capacitate mare de ionizare în comparație cu radiațiile $\gamma$, radiațiile $\alpha$ și protonii se absorb în straturi foarte subțiri ale materiei, adică au un parcurs $R$ foarte mic. *d.D.* absorbite la iradierea unui corp oarecare cu particule $\alpha$, de la o sursă punctiformă și izotropă, se calculează conform relației :

$$d.D. = \frac{0{,}17\, n_\alpha \Lambda}{r^2} \left(\frac{S}{\rho}\right)_\alpha (\mathrm{rad/h}), \qquad (11)$$

în care : $n_\alpha$ reprezintă fracțiunea din totalul particulelor emise de sursă care posedă energia $E_\alpha$ (MeV) ; $(S/\rho)_\alpha$ — puterea masică de frînare pentru particulele $\alpha$ de energie $E_\alpha$ ; $r$ — distanța de la sursă la punctul unde se măsoară doza. Puterea masică de frînare pentru particulele $\alpha$ se calculează folosind relația :

$$\left(\frac{S}{\rho}\right)_\alpha = \frac{I_{S(aer)}\, W}{\rho_{aer}} \left(\frac{S}{\rho}\right)_m,\ \frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{g/cm^2}} \qquad (12)$$

unde $I_{S(aer)}$ este ionizarea specifică în aer (perechi de ioni/cm) ; $\rho_{aer}$ — densitatea aerului în condițiile de măsurare a lui $I_S$ ; $W$ — energia necesară formării unei perechi de ioni la trecerea printr-un mediu oarecare a particulelor $\alpha$, care pentru aer este de cca 35 eV/p.i. ; $(S/\rho)$ se calculează cu ajutorul relației :

$$\left(\frac{S}{\rho}\right)_{mediu} = \frac{(S/\rho)_{mediu}}{(S/\rho)_{aer}} = \frac{(B/A)_{mediu}}{(B/A)_{aer}} \qquad (13)$$

unde $A$ este masa atomică efectivă, iar $B$ — numărul atomic de atenuare care este funcție de viteza particulelor $\alpha$, de numărul atomic $Z$, și de potențialul de ionizare ale mediului absorbant. În unele cazuri se folosesc, pentru calculul **d.d.** absorbite, în cazul particulelor $\alpha$ și al protonilor, și formule aproximative, ca de exemplu :

$$d.D. = \frac{N_\alpha.\, E_\alpha\, .\, 1{,}6.\, 10^{-6}.\, t.\, 3600}{100\, R_\alpha} =$$

$$= \frac{5{,}77.\, 10^{-5}.\, N_\alpha\, .\, E_\alpha\, .\, t}{R_\alpha}\ (\mathrm{rad/h}), \qquad (14)$$

în care $N_\alpha$ reprezintă numărul de particule $\alpha$ emise de sursă pe o suprafață de 1 cm² într-o secundă ; $E_\alpha$ — energia, MeV ; $t$ — timpul, $h$ ; $R_\alpha$ — parcursul particulelor $\alpha$ în țesutul corpului uman și 1,6·10⁻⁶/100 — coeficientul de transformare : 1 MeV = 1,602· 10⁻⁶ erg, iar 100 erg = 1 rad. În cazul unui fascicul (flux) $\Phi_\alpha$ de particule $\alpha$, exprimat în particule $\alpha$/cm²·s în care se folosește în locul lui $R_\alpha$ puterea masică de frînare, *d.D.* se calculează cu relația (15) :

$$d.D. = 5{,}77 \cdot 10^{-11} \cdot \Phi_\alpha \left(\frac{S}{\rho}\right)_\alpha (\mathrm{rad/h}), \qquad (15)$$

**D.d. pentru neutroni.** Spre deosebire de dozimetria radiațiilor $\alpha$, $\beta$, $\gamma$, protoni etc., în dozimetria neutronilor, în prezent nu există metode bine experimentate, valabile pentru toate cazurile. De aceea se utilizează formule empirice care încearcă să cuprindă realitatea, dar numai în cazuri particulare. O variantă de calcul al dozei absorbite dată de un flux de neutroni este prezentată în continuare. Se consideră un flux de neutroni rapizi care este incident pe o suprafață de 1 cm² de țesut biologic. În calcule, pentru simplificare se are în vedere numai energia transmisă de neutroni în prima ciocnire cu atomii elementelor din țesutul biologic. În acest caz doza absorbită este dată de relația :

$$D_{t.b.} = E_n \sum N_i f_i\, \sigma_{is}(E_n),\ \frac{\mathrm{MeV/g}}{\mathrm{n/cm^2}} \qquad (16)$$

în care $N_i$ este numărul de atomi ai componentului $i$ dintr-un gram de țesut biologic ; $\sigma_{is}(E_n)$ — secțiunea eficace de difuzie elastică a neutronilor ; $f_i$ — energia medie transmisă de neutroni în primul act de ciocnire cu atomii din țesutul biologic. În cazul unei difuzii izotrope a neutronilor, în sistemul centrului de mase, $f_i$ se calculează conform relației :

$$f_i = \frac{2m\, M}{(m + M)^2} \qquad (17)$$

*Tabelul 2*

**Unități de măsură și simboluri folosite în determinarea dozei de radiații nucleare**

| Denumirea | Simbolul | Unități | | |
|---|---|---|---|---|
| | | SI | Speciale | Factori de conversie |
| Doza absorbită | D | gray (Gy) | rad (rad) | 1 rad = 100 mGy = 10 mJ · kg$^{-1}$ = = 100 erg/g țesut |
| Debitul dozei absorbite | $\dot{D}$ | Gy · s$^{-1}$ | rad · s$^{-1}$ | 1 rad · s$^{-1}$ = 10 mGy · s$^{-1}$ |
| Expunerea | X | coulomb per kilogram (C · kg$^{-1}$) | roentgen (R) | 1 R = 258 μC · kg$^{-1}$ |
| Debitul expunerii | $\overline{X}$ | C · kg$^{-1}$ · s$^{-1}$ | R · s$^{-1}$ | 1 R · s$^{-1}$ = 258 μ C · kg$^{-1}$ · s$^{-1}$ |
| Doza echivalentă | H | J · kg$^{-1}$ | rem | — |
| Debitul dozei echivalente | H | — | rem · s$^{-1}$ | — |
| Activitatea | A | becquerel (Bq) | Curie (Ci) | 1 Ci = 37 GBq = 3,7 · 10$^{10}$ · s$^{-1}$ |
| Factor de calitate | QF | — | — | — |
| Energia cinetică a electronului | E | MeV | — | 1 MeV = 1,602 · 10$^{-13}$ J |
| Energia fotonilor | K | MeV | — | — |

*Notă :*

1 Bq = 27,027 pCi
1 Gy = 1 J · kg$^{-1}$ = 100 rad
1 eV = 1,602 · 10$^{-9}$ J
1 MeV = 1,602 · 10$^{-13}$ J = 1,602 · 10$^{-13}$ kg · Gy = 1,602 · 10$^{-8}$ g. rad = 1,602 · 10$^{-6}$ erg
1 W = 1 J · s$^{-1}$ = 1 VA
Doza absorbită $D$ la expunerea de 1 C · kg$^{-1}$ :
— în aer : $D = 33,7$ Gy
— în țesutul biologic : $D = 36,4$ Gy (Co — 60)

în care $m$ este masa neutronului, iar $M$ — masa atomului de recul. Pentru transformarea MeV în rad, se folosește relația (18) :

$$1\,\frac{\mathrm{MeV/g}}{\mathrm{n/cm^2}} = 1{,}60 \cdot 10^{-8}\,\frac{\mathrm{rad}}{\mathrm{n/cm^2}} \tag{18}$$

**O altă variantă de calcul al echivalentului dozei absorbite, similară cu cea precedentă, este următoarea : în funcție de grupele energetice ale neutronilor menționate anterior, se aleg limitele de energie inferioară și superioară și se calculează *d.D.* pentru o grupă într-o geometrie dată de grosimea *r* a ecranului de protecție :**

$$D_i(r) = \int_{E_{i\,inf}}^{E_{i\,sup}} \Phi\,(r, E)\,\eta\,(E)\,\mathrm{d}E \tag{19}$$

**iar debitul total al dozei de neutroni este suma $D_i(r)$**

$$D(r) = \sum_{i=1} D_i(r) \tag{20}$$

**în aceste relații $\Phi(r)$ este fluxul de neutroni atenuat prin ecranul de protecție de grosime *r* care se calculează conform legii exponențiale de atenuare :**

$$\Phi(r) = C\ \mathrm{e}^{-r/L} \tag{21}$$

în care L este lungimea parcursului de încetinire (relaxare) a neutronilor, fiind în funcție de energie, grosimea protecției $r$, de natura materialelor și a componentelor protecției, de geometrie etc., a cărei valori sînt tabelate.

**Unități** de măsură ale **d.d.** absorbite (tabelul 2)

1. Expunerea la radiațiile nucleare, care reprezintă raportul $\dfrac{\Delta Q}{\Delta m}$ dintre suma tuturor sarcinilor electrice ale ionilor de același semn $\Delta Q$, produși în aer la trecerea radiațiilor în elementul de volum $\Delta m$, se măsoară în unități röentgen $R$

$$1\ R = 2{,}58 \cdot 10^{-4}\ \mathrm{C/kg} = \left[\frac{1\ \mathrm{C}}{3 \cdot 10^{9}\ \mathrm{u.e.s.}}\right]\left[\frac{1\ \mathrm{cm^3\ aer}}{1{,}293 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{kg}}\right]$$

unde C = coulomb.

În prezent se renunță tot mai mult la „expunerea la radiații”.

2. Doza absorbită se măsoară în unități rad, iar în sistemul internațional (SI) în J/kg sau în *gray* (Gy)

$$1\ \mathrm{rad} = 100\ \mathrm{erg/g} = \frac{1}{100}\ \mathrm{J/kg}$$

$$100\ \mathrm{rad} = 1\ \mathrm{Gy} = 1\ \mathrm{J/kg}$$

3. Doza echivalentă sau „echivalentul doză” (ED) se măsoară în rem, iar în SI în *sievert* (Sv)

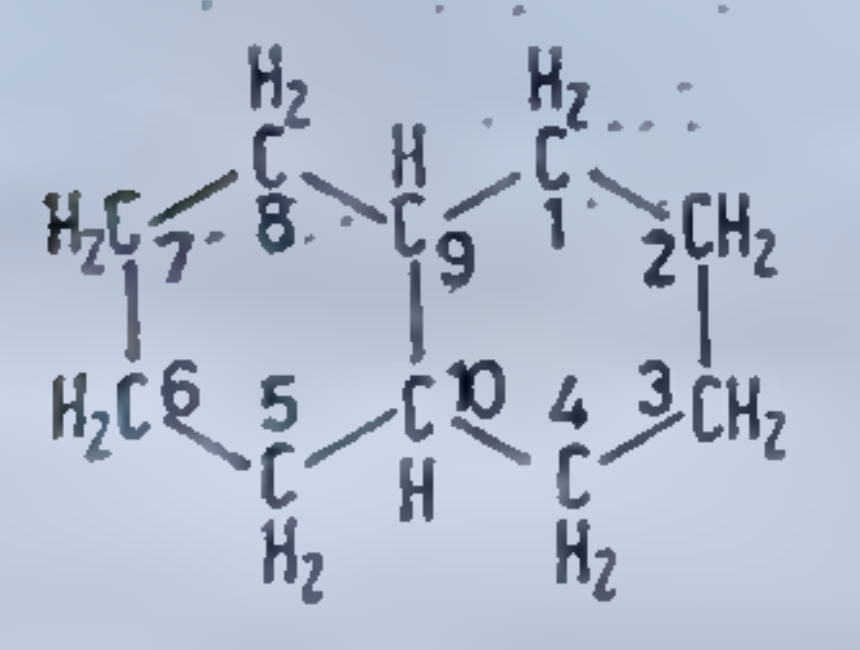
1 Sv = 100 rem

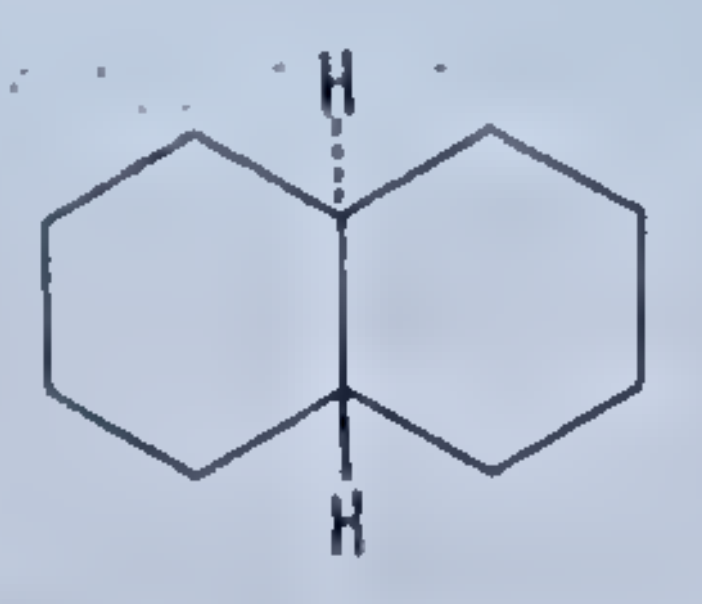
Pentru calcularea dozei în rem se înmulțește doza absorbită (rad) cu doi factori: a) factorul de calitate ($QF$), care ține seama de modificările și efectele survenite în țesutul biologic în urma interacțiunii radiațiilor nucleare cu acesta; b) factorul de distribuție a dozei ($DF$) în cazul iradierii interne, cînd localizarea (depozitarea) radionuclizilor în organisme nu este uniformă. Astfel, pentru radiațiile X, $\gamma$, $\beta^-$, $\beta^+$, $QF = 1$; cînd pentru radiațiile $\beta^-$, $\beta^+$, $E_{max} \geqslant 0{,}03$ MeV, $QF = 1{,}7$; pentru particulele $\alpha$, $QF = 10$, iar pentru neutroni și atomi de recul, $QF = 20$. În majoritatea cazurilor $FD = 1$.

*Bibl.*: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Balaban, A. T., Gălățeanu, I., Georgescu, Gh., Simionescu, Ligia, *Labelled compounds and Radiopharmaceuticals Applied in Nuclear Medicine*, Ed. Academiei R. S. România, Bucharest — John Wiley and Sons, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, 1986.

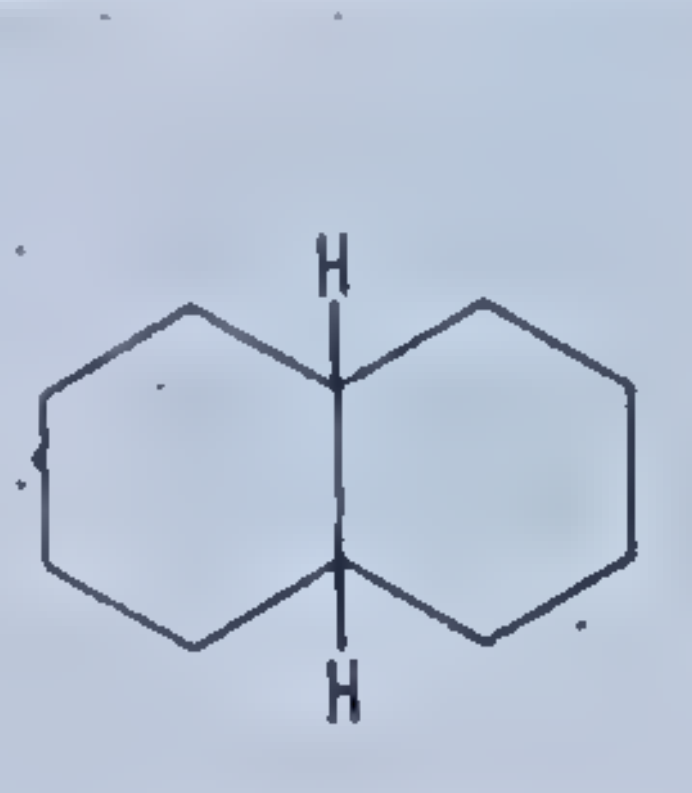
**DEBUTANARE ŞI DEIZOBUTANARE (DEBUTANIZARE ŞI DEIZOBUTANIZARE)**, operații de separare a *n*-butanului (componentul cheie ușor) sau a fracției izobutan și *n*-butan de hidrocarbura imediat superioară (izopentan-componentul cheie greu), respectiv separarea izobutanului (componentul cheie ușor) de *n*-butan (componentul cheie greu). Alimentarea coloanelor este constituită din produsul de bază al coloanei de depropanare și se urmărește fie separarea succesivă a izobutanului (deizobutanarea) și a *n*-butanului (debutanarea), fie separarea simultană a fracției *izo*- și *n*-butan (debutanarea), urmată de separarea izobutanului (deizobutanarea). Pe baza volatilității relative medii $\alpha_m$ se poate aprecia că deizobutanarea este relativ dificilă ($\alpha_m = 1{,}34$), în timp ce debutanarea (separarea *n*-butanului de izopentan) este mai ușoară ($\alpha_m = 2{,}2$). Pentru primul caz, coloana de separare este prevăzută cu 50 de talere și operează la presiuni $P = 5-6$ bar și rații de reflux $R = 8-12$, iar în al doilea caz, coloana are 30—35 de talere, $P = 4-5$ bar și $R = 1{,}5-2{,}5$. V. *Fracționări*.

**DECAHIDRONAFTALINĂ (DECALINA)**, $C_{10}H_{18}$, masa moleculară 138,25, cicloalcan cu două inele condensate.





*trans*-Decalină

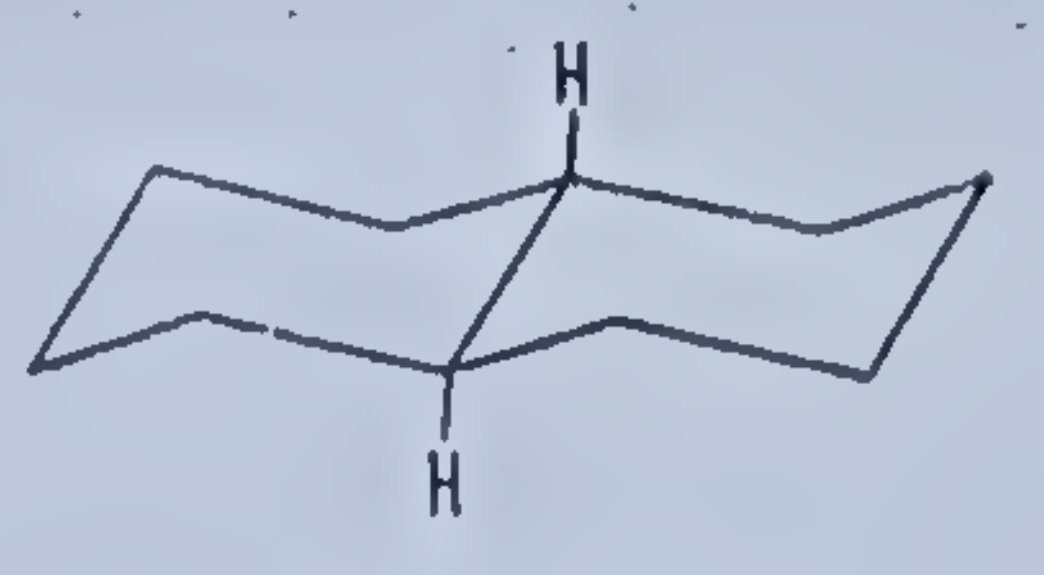


*cis*-Decalină

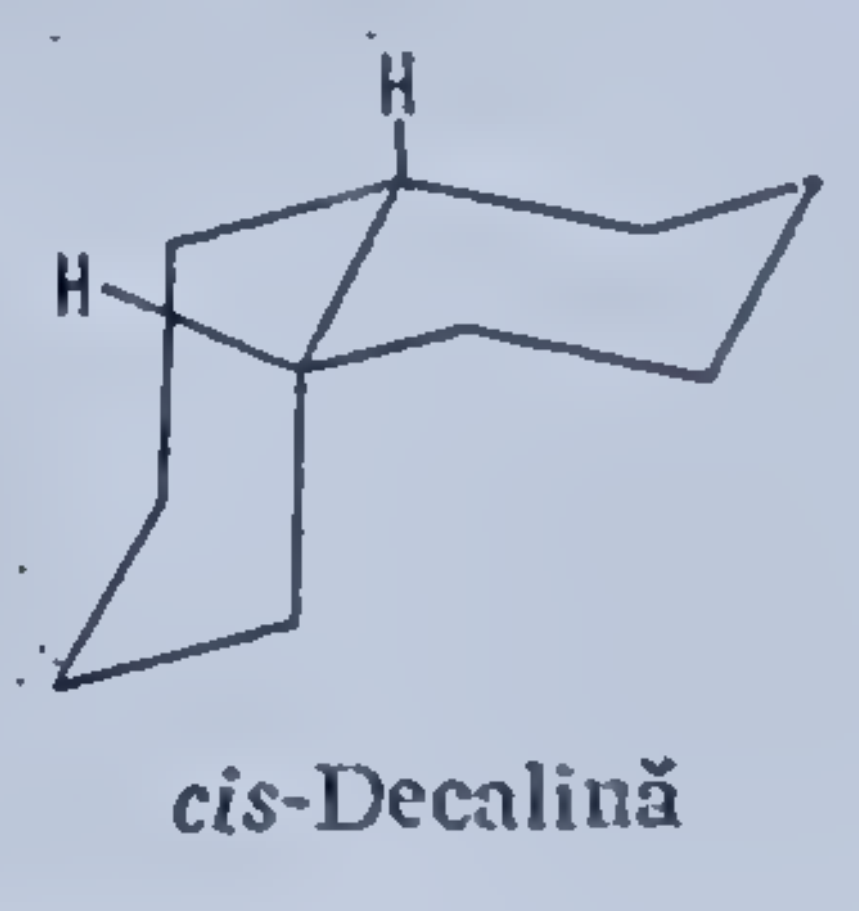
Decalina se obține prin hidrogenarea catalitică a naftalinei. Produsul de reacție este un amestec de 1, 2, 3, 4 — tetrahidronaftalină (tetralină) și *trans*- și *cis*-decalină. Pentru a se obține cu prioritate decalină se lucrează la presiuni mari (peste 100 bar), temperaturi relativ mici (200...300°C) și timpi lungi de contact reactanți — catalizator. Decalina tehnică, un lichid incolor (p.t. —35°C, p.f. cca 190°C, $d_4^{20}$ 0,887, capacitatea calorică molară, $C_p = 56{,}85$ cal/mol, la 19,1°C și căldura de vaporizare, $L_v = 9{,}81$ kcal/mol, la 119,7°C), amestec de izomeri *trans* și *cis*, este un solvent deosebit de eficient, utilizat în diverse domenii, în special în industria electronică și electrotehnică, pentru curățirea suprafețelor metalice. Prin distilare fracționată se separă *trans*- și *cis*-decalina, ale căror proprietăți sînt prezentate în tabelul 1. Decalina tehnică și izomerii săi conformaționali sînt insolubili în apă, ușor solubili în etanol, eter etilic, butanol, cloroform, sulfură de carbon, benzen. Decalina este un exemplu de izomerie conformațională și izomerii săi pot fi separați cu relativă ușurință. Atît *trans*-, cît și *cis*-decalina au inele ciclohexanice cu conformație scaun, dar la izomerul *trans* joncțiunea dintre inele are loc prin două legături ecuatoriale, iar la izomerul *cis* joncțiune se face printr-o legătură axială și una ecuatorială. În izomerul *trans* cei doi atomi de hidrogen din pozițiile angulare (9 și 10) au conformații axiale, a, a. În izomerul *cis* atomii de hidrogen din pozițiile 9 și 10 au conformații unul axială, a și celălalt ecuatorială, e.

*Tabelul 1*

| Proprietăți | *trans*-Decalina | *cis*-Decalina |
|---|---|---|
| p.t., °C | —32,5...31,5 | —51 |
| p.f., °C | 187...188 | 193 |
| $d_4^{20}$ | 0,8820 | 0,8942 |
| Indicele de refracție | | |
| $n_\alpha^{20}$ | 1,4718 | 1,4787 |
| $n_{He}^{20}$ | 1,4744 | 1,4811 |
| $n_\beta^{20}$ | 1,4801 | 1,4892 |
| Presiunea de vapori (mm Hg) | °C | |
| 1 | —0,8 | 22,5 |
| 10 | 47,2 | 64,2 |
| 20 | 65,3 | 79,8 |
| 100 | 114,6 | 123,2 |
| 200 | 145,4 | 136,2 |
| 400 | 160,1 | 169,9 |
| 760 | 187...188 | 193 |
| Căldura de formare $\Delta H°$, la 25°C, kcal/mol | — 53,6 | —58,3 |
| Căldura de ardere $-\Delta H_c^0$, kcal/mol | 1501,8 | 1497,1 |



*trans*-Decalină



*cis*-Decalină

*trans*-Decalina este mai stabilă decît *cis*-decalina. *cis*-Decalina se transformă ireversibil în *trans*-decalină sub acțiunea catalitică a clorurii de aluminiu. Sin. *Decalină*.

**DECALINĂ, DECAHIDRONAFTALINĂ**

**DECAN**, $C_{10}H_{22}$, alcan cu masă moleculară 142. Corespunzînd acestei formule există 75 izomeri de catenă și 136 stereoizomeri. ***n*-D.** este un lichid incolor, inodor cu p.f.$_{760}$ 173,75 ± 0,05 °C; p.f.$_{15}$ 63°C; $d_4^{20}$ 0,73005; p.t. —29,661°C; $n_D^{20}$ 1,4121; $\Delta H_{ardere}$ 6739 kJ/mol; $\Delta H_{vap.}^{298}$ 361 kJ/kg; $\Delta H_f^0$(g) —249,66 kJ/mol; temperatura de aprindere 530°C; limite de explozie în aer la 760 mm și 20°C: 0,77—5,4 mol %. Formează azeotrop binar cu $\alpha$-terpinen, 1,2,4-trimetilbenzen, fenol, glicol, glicol-monometil-eter, metilheptenonă, acid cloracetic, acid propionic, acid izobutiric, acid izovalerianic, anilină, oxalat de metil. ***n*-D.** este insolubil în apă, solubil în solvenți organici obișnuiți, în nitrobenzen, în alcool benzilic și în anilină. Se găsește, alături de alți alcani, în gazul de sondă și în petrol de unde se poate obține prin distilare, și anume din fracția cu p.f. 40...220°C ($C_4-C_{11}$). În scopul izolării ***n*-D.** se culege fracția cu p.f. 150...180°C care se rafinează cu $H_2SO_4$ și amestec nitrant. Se antrenează cu vapori de apă și se distilă. Pentru laborator, ***n*-D.** se poate prepara prin metodele uzuale de obținere a alcanilor (v. *Alcani*); se poate purifica cu ajutorul compușilor de incluziune cu uree. ***n*-D.** suferă izomerizări, fragmentări și dehidrogenări (formare de alcani, alchene, cicloalcani și hidrocarburi aromatice) la trecerea peste catalizatori de tipul $AlCl_3$,

$Ni-Al_2O_3$ (350°C), $Cr_2O_3-CuO$ (550°C), $MgO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2$.

**DECANOIC, ACID ~**, (acid *n*-caprinic), $CH_3(CH_2)_8CO_2H$, masă mol. 172,27, ace incolore, $d_{31,9}$ 0,8931, p.t. 31,6°C, p.f. 268...270°C, $n_D^{20}$ 1,4169, solubil în apă, alcool, benzen, cloroform. Acidul decanoic se izolează prin distilarea fracționată a uleiului acid gras obținut din nuci de cocos. Se poate obține și prin sinteză pornind de la 1-octenă și acid acetic sau derivați ai săi ($CH_3-R$ în care $R = -COOH$, $-COOC_2H_5$, $-COCl$, $-CONH_2$, $-CN$) în prezența unui peroxid, cu randamente de 40—50%:

$$CH_3-(CH_2)_5-HC=CH_2+CH_3COOH \xrightarrow[(t-Bu)_2O_2]{115°C}$$

$$\xrightarrow[(t-Bu)_2O_2]{115°C} CH_3(CH_2)_8COOH$$

Acidul decanoic se folosește la obținerea detergenților, iar esterii săi ca parfumuri și arome de fructe.

**DECAOXID DE TETRAFOSFOR**, $P_4O_{10}$, în realitate dimer, stabil pînă la 1400°C, masa mol. 283,92, substanță albă, amorfă, sticloasă sau cristalină. Starea cristalină este polimorfă, și anume: hexagonală obținută prin sublimare, ortorombică metastabilă prin încălzirea celei dintîi la 400°C și ortorombică stabilă prin încălzire timp de 24 ore la 450°C. Forma hexagonală constă dintr-o rețea moleculară în care nodurile sînt ocupate de cîte o moleculă $P_4O_{10}$ cu structură ciclică de tip urotropinic, în care cei patru atomi de fosfor sînt așezați în vîrfurile unui tetraedru (fig. 1). Patru dintre atomii de oxigen se află dispuși pe axele prelungite ale tetraedrului (P—O este 0,139 nm), iar ceilalți șase atomi de oxigen, de-a lungul laturilor, fiecare pe cîte doi atomi de fosfor, astfel că în permanență atomii de fosfor să fie înconjurați tetraedric de patru atomi de oxigen. Are *d* 2,30, sublimează la 360°C și se topește la 580°C rezultînd un lichid viscos, care, prin răcire, trece într-o formă sticloasă. Este foarte delicvescent și foarte solubil în apă (520 g/100 g apă), față de care manifestă mare afinitate, comportîndu-se ca anhidridă fosforică: la rece formează acidul metafosforic, iar la cald acidul ortofosforic:

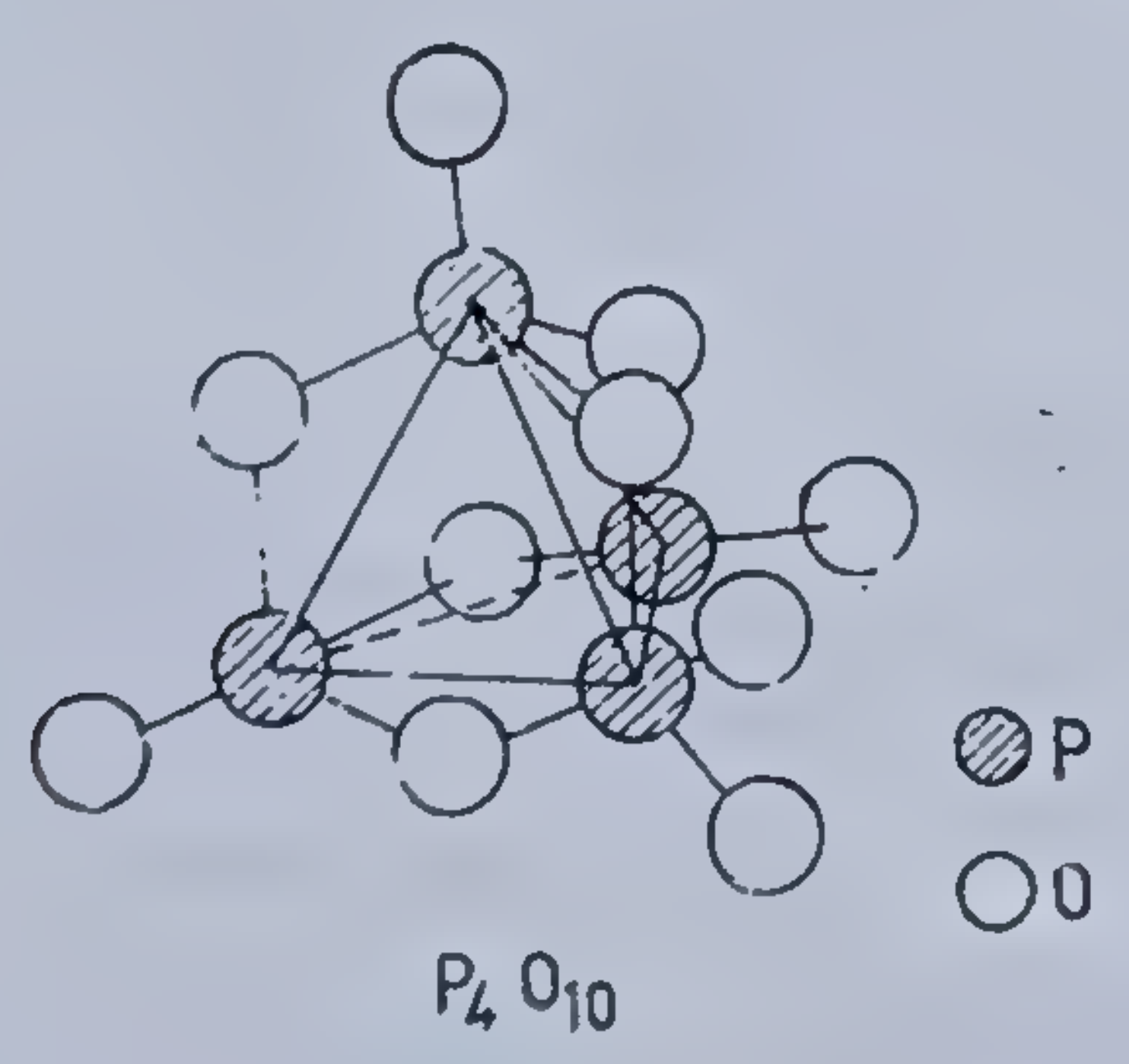


Fig. 1. Structura decaoxidului de tetrafosfor.

$$P_4O_{10} + 2\,H_2O \overset{\text{la rece}}{\rightleftharpoons} (HPO_3)_4$$

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \overset{\text{la cald}}{\rightleftharpoons} 4\,H_3PO_4$$

Reacția cu apa este foarte energică, fiind însoțită de mare degajare de căldură (146,6 kJ · mol$^{-1}$) și de o șuerătură ascuțită. Comportarea față de apă este cea mai importantă proprietate a d. de t. care îl situează în rîndurile celor mai buni deshidratanți în mediu lichid sau gazos, la temperaturi sub 100°C. Este redus la fosfor elementar de hidrogen în prezență de catalizatori de nichel, precum și de bor, carbon sau metale ușor oxidabile. Reacționează cu acidul clorhidric și cu tetraclorura de carbon formînd oxiclorură de fosfor:

$$P_4O_{10} + 3\,HCl = 3\,HPO_3 + POCl_3$$

$$P_4O_{10} + 6\,CCl_4 = 4\,POCl_3 + 6\,COCl_2$$

La cald, transformă oxizii și hidroxizii metalici în fosfați, reacția cu hidroxidul de sodiu fiind violentă.

**D. de t.** se prepară pe două căi mai importante:

— arderea fosforului în aer sau în oxigen:

$$P_4 + 5\,O_2 = P_4O_{10}\,;\,\Delta H = -1507{,}2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

— tratarea unui amestec de ortofosfat de calciu cu dioxid de siliciu și carbon la temperaturi de 1400...1500°C în cuptoare electrice, cînd are loc reacția:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 10\,C + 6\,SiO_2 = 6\,CaSiO_3 + P_4 + 10\,CO$$

Prezența dioxidului de siliciu contribuie la scăderea temperaturii de reacție și la accelerarea reacției. În calitate de reducător se folosește cocs sau antracit. Acest proces electrotermic se caracterizează printr-un consum mare de energie electrică (16—23 000 kWh la 1 t fosfor). Ulterior, vaporii de fosfor care se degajă din cuptoarele de sublimare, se oxidează împreună cu toate gazele combustibile într-o cantitate suficientă de aer, cînd are loc reacția:

$$P_4 + 10\,CO + 10\,O_2 = P_4O_{10} + 10\,CO_2$$

**D. de t.** se utilizează la fabricarea acizilor metafosforic și ortofosforic, și ca agent deshidratant al gazelor și lichidelor. În această calitate se folosește la prepararea anhidridelor sulfurică și azotică, sau a unor anhidride organice, la transformarea amidelor în nitrili. **D. de t.** stă la baza preparării oxiclorurii de fosfor, iar cu eterul trece în hexametafosfat de etil. În unele reacții organice joacă rol de catalizator, cum este cazul preparării tienilcetonelor, sau ușurează scoaterea unei molecule de acid clorhidric în unele sinteze. Sin. *pentoxid de fosfor*.

**DECAPARE**, operație ce precede acoperirea galvanică a metalelor și care constă în eliminarea oxizilor (rugină și țundăr) și a altor compuși ce acoperă suprafața acestora. **D.** se poate efectua chimic sau electrochimic, în următoarele etape: degresare brută; spălare; d. propriu-zisă; spălare; uscare; protecție temporară anticorosivă (dacă este cazul). **D.** chimică se execută în soluții de acizi, de alcalii și în topi-

$Ni-Al_2O_3$ (350°C), $Cr_2O_3-CuO$ (550°C), $MgO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2$.

**DECANOIC, ACID ~**, (acid *n*-caprinic), $CH_3(CH_2)_8CO_2H$, masă mol. 172,27, ace incolore, $d_{31,9}$ 0,8931, p.t. 31,6°C, p.f. 268...270°C, $n_D^{20}$ 1,4169, solubil în apă, alcool, benzen, cloroform. Acidul decanoic se izolează prin distilarea fracționată a uleiului acid gras obținut din nuci de cocos. Se poate obține și prin sinteză pornind de la 1-octenă și acid acetic sau derivați ai săi ($CH_3-R$ în care $R = -COOH$, $-COOC_2H_5$, $-COCl$, $-CONH_2$, $-CN$) în prezența unui peroxid, cu randamente de 40—50% :

$$CH_3-(CH_2)_5-HC=CH_2+CH_3COOH \xrightarrow[(t-Bu)_2O_2]{115°C}$$

$$\xrightarrow[(t-Bu)_2O_2]{115°C} CH_3(CH_2)_8COOH$$

Acidul decanoic se folosește la obținerea detergenților, iar esterii săi ca parfumuri și arome de fructe.

**DECAOXID DE TETRAFOSFOR**, $P_4O_{10}$, în realitate dimer, stabil pînă la 1400°C, masa mol. 283,92, substanță albă, amorfă, sticloasă sau cristalină. Starea cristalină este polimorfă, și anume: hexagonală obținută prin sublimare, ortorombică metastabilă prin încălzirea celei dintîi la 400°C și ortorombică stabilă prin încălzire timp de 24 ore la 450°C. Forma hexagonală constă dintr-o rețea moleculară în care nodurile sînt ocupate de cîte o moleculă $P_4O_{10}$ cu structură ciclică de tip urotropinic, în care cei patru atomi de fosfor sînt așezați în vîrfurile unui tetraedru (fig. 1). Patru dintre atomii de oxigen se află dispuși pe axele prelungite ale tetraedrului (P—O este 0,139 nm), iar ceilalți șase atomi de oxigen, de-a lungul laturilor, fiecare pe cîte doi atomi de fosfor, astfel că în permanență atomii de fosfor să fie înconjurați tetraedric de patru atomi de oxigen. Are *d* 2,30, sublimează la 360°C și se topește la 580°C rezultînd un lichid vîscos, care, prin răcire, trece într-o formă sticloasă. Este foarte delicvescent și foarte solubil în apă (520 g/100 g apă), față de care manifestă mare afinitate, comportîndu-se ca anhidridă fosforică: la rece formează acidul metafosforic, iar la cald acidul ortofosforic:

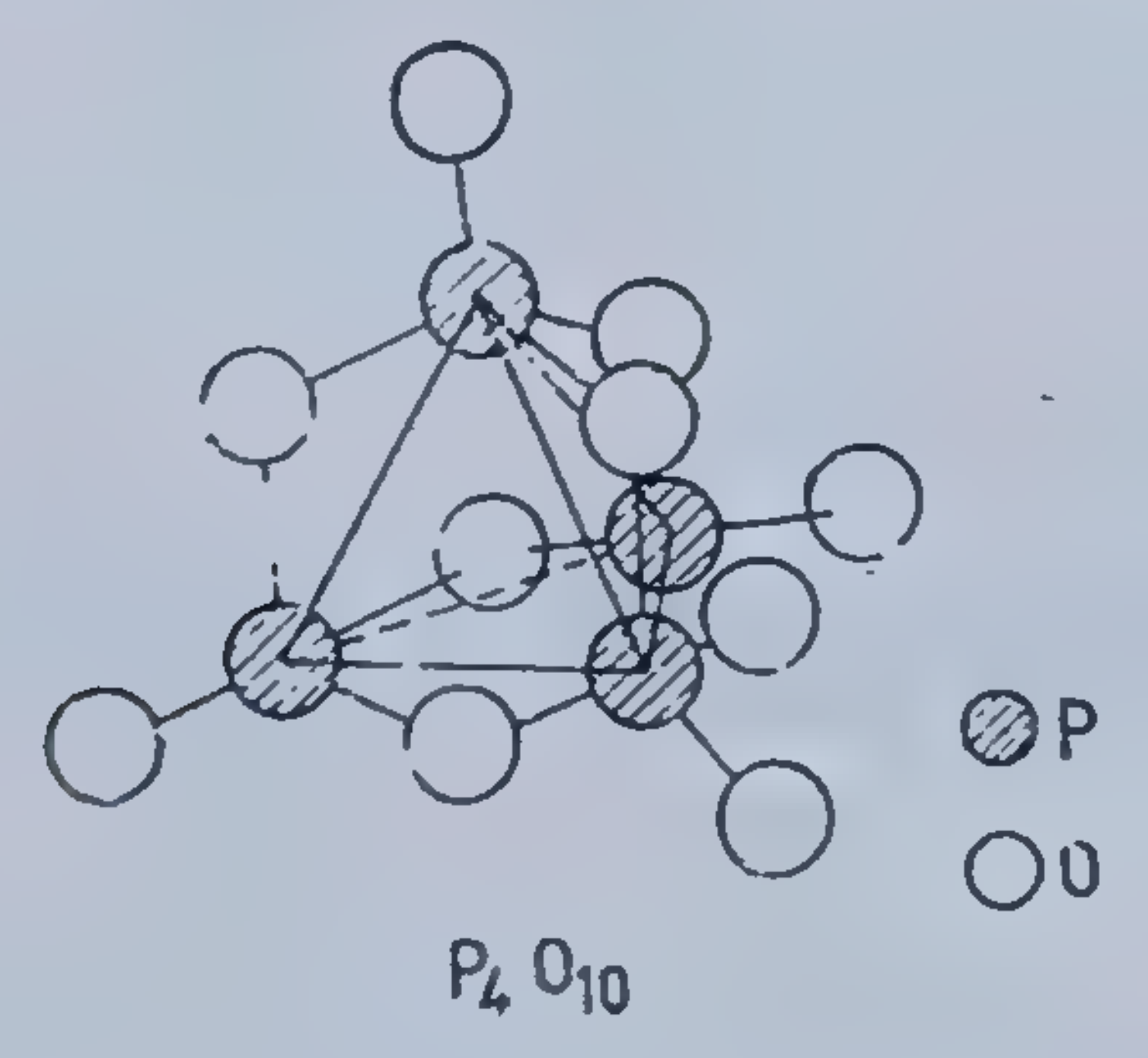


*Fig. 1.* Structura decaoxidului de tetrafosfor.

$$P_4O_{10} + 2\,H_2O \xrightleftharpoons{\text{la rece}} (HPO_3)_4$$

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \xrightleftharpoons{\text{la cald}} 4\,H_3PO_4$$

Reacția cu apa este foarte energică, fiind însoțită de mare degajare de căldură (146,6 kJ · mol$^{-1}$) și de o șuierătură ascuțită. Comportarea față de apă este cea mai importantă proprietate a d. de t. care îl situează în rîndurile celor mai buni deshidratanți în mediu lichid sau gazos, la temperaturi sub 100°C. Este redus la fosfor elementar de hidrogen în prezență de catalizatori de nichel, precum și de bor, carbon sau metale ușor oxidabile. Reacționează cu acidul clorhidric și cu tetraclorura de carbon formînd oxiclorură de fosfor:

$$P_4O_{10} + 3\,HCl = 3\,HPO_3 + POCl_3$$

$$P_4O_{10} + 6\,CCl_4 = 4\,POCl_3 + 6\,COCl_2$$

La cald, transformă oxizii și hidroxizii metalici în fosfați, reacția cu hidroxidul de sodiu fiind violentă.

**D. de t.** se prepară pe două căi mai importante:

— arderea fosforului în aer sau în oxigen:

$$P_4 + 5\,O_2 = P_4O_{10}\,; \Delta H = -1507{,}2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

— tratarea unui amestec de ortofosfat de calciu cu dioxid de siliciu și carbon la temperaturi de 1400...1500°C în cuptoare electrice, cînd are loc reacția:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 10\,C + 6\,SiO_2 = 6\,CaSiO_3 + P_4 + 10\,CO$$

Prezența dioxidului de siliciu contribuie la scăderea temperaturii de reacție și la accelerarea reacției. În calitate de reducător se folosește cocs sau antracit. Acest proces electrotermic se caracterizează printr-un consum mare de energie electrică (16—23 000 kWh la 1 t fosfor). Ulterior, vaporii de fosfor care se degajă din cuptoarele de sublimare, se oxidează împreună cu toate gazele combustibile într-o cantitate suficientă de aer, cînd are loc reacția:

$$P_4 + 10\,CO + 10\,O_2 = P_4O_{10} + 10\,CO_2$$

**D. de t.** se utilizează la fabricarea acizilor metafosforic și ortofosforic, și ca agent deshidratant al gazelor și lichidelor. În această calitate se folosește la prepararea anhidridelor sulfurică și azotică, sau a unor anhidride organice, la transformarea amidelor în nitrili. **D. de t.** stă la baza preparării oxiclorurii de fosfor, iar cu eterul trece în hexametafosfat de etil. În unele reacții organice joacă rol de catalizator, cum este cazul preparării tienilcetonelor, sau ușurează scoaterea unei molecule de acid clorhidric în unele sinteze. Sin. *pentoxid de fosfor*.

**DECAPARE**, operație ce precede acoperirea galvanică a metalelor și care constă în eliminarea oxizilor (rugină și țundăr) și a altor compuși ce acoperă suprafața acestora. **D.** se poate efectua chimic sau electrochimic, în următoarele etape: degresare brută; spălare; **d.** propriu-zisă; spălare; uscare; protecție temporară anticorosivă (dacă este cazul). **D.** chimică se execută în soluții de acizi, de alcalii și în topituri saline; în varianta d.-degresare simultană, în soluție (acidă) se mai găsesc și alți ingredienți. **D.** electrochimică se practică atît în soluții acide, cît și în soluții alcaline.

### D. chimică

*Metalele feroase* se decapează în soluții apoase de $H_2SO_4$, HCl, $H_3PO_4$, $HNO_3$ și HF, eventual amestec de acizi; cei mai frecvent utilizați sînt $H_2SO_4$ și HCl. Viteza de dizolvare a oxizilor este mai mică decît a metalelor, iar în ceea ce privește oxizii Fe, cel mai repede se dizolvă oxidul inferior (FeO — v. tabelul 1). La temperatura camerei, $HCl_{aq}$ solvă mai bine oxizii de fier decît $H_2SO_{4aq}$, iar pericolul fragilizării (v. *Fragilizarea metalelor prin hidrogen oclus*) este mai mic. Soluția de HCl se folosește mai rar la temperaturi ridicate (numai la îndepărtarea unor straturi poroase și compacte de țundăr). Cel mai economic regim se obține cu soluția de 15%, la temperatura de 20...30°C. Viteza de **d.** depinde de temperatură (v. tabelul 2).

*Tabelul 1*

**Viteza de dizolvare a Fe, a FeO și a $Fe_2O_3$ în soluții de HCl**

| Concentrația HCl % masă | Cantitate (g) dizolvată în timp de 1 h | | |
|---|---|---|---|
| | Fe | FeO | $Fe_2O_3$ |
| 1 | 20,8 | 0,48 | 0,112 |
| 5 | 40,7 | 0,83 | 0,71 |
| 10 | 72 | 10,6 | 7,5 |
| 14 | 109,6 | 41,1 | 21,1 |
| 18 | 191 | 75,7 | 38,6 |
| 21 | 356 | 90 | 43,8 |

*Tabelul 2*

**Timp de decapare (min) în soluție de HCl, în funcție de temperatură**

| Concentrația HCl % masă | Temperatură | | |
|---|---|---|---|
| | 18°C | 40°C | 60°C |
| 5 | 55 | 15 | 5 |
| 10 | 18 | 6 | 2 |

Avantajele **d.** cu soluție apoasă de HCl sînt: obținerea unor suprafețe lucioase și netede, solubilitatea mare a clorurilor de Fe (II, III), ceea ce antrenează posibilitatea de îndepărtare ușoară a produșilor de reacție și operarea la temperatura ambiantă. Atenție la caracterul puternic corosiv al mediului și la consumul mare de reactiv! **D.** în soluție de $H_2SO_4$ se efectuează la concentrații de $H_2SO_4$ dependente de felul și grosimea oxizilor superficiali. Capacitatea de dizolvare a soluției de $H_2SO_4$ depinde de concentrație și variază după o curbă, care are maximul la concentrația 700 g/l. În practică nu se depășesc 200—250 g/l — corespunzătoare la 20—25% (masă). Timpul de degresare variază invers cu temperatura; 260 min la 25°C; 118 min la 35°C; 80 min la 40°C; 45 min la 60°C și numai 20 min la 80°C. Soluția de **d.** se îmbogățește în $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, ceea ce impune regenerarea ei după ce se ating limitele de 10 g $H_2SO_4$/l și 100 g fier/l (400—500 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$). Utilizarea soluțiilor apoase de $H_3PO_4$ (8—15%) prezintă avantajul bunei solubilități a oxizilor și a indiferenței față de metal; temperatura este cuprinsă între 70 și 80°C. Viteză de **d.** mai mică decît pentru $H_2SO_4$ și HCl. Mai rar utilizate, soluțiile de $HNO_3$ (5—8% pentru oțel și 10—20% pentru fontă) oferă suprafețe curate și se practică după o prealabilă **d.** în $H_2SO_4$ și HCl. Acidul fluorhidric se folosește pentru îndepărtarea resturilor de nisip, provenite de la turnare; băile conțin 2—5% HF (masă), alături de $H_2SO_4$ sau HCl. Pentru a evita atacul metalului și fragilizarea, în băile de **d.** se adaugă inhibitor de coroziune (v. *Inhibitori de coroziune*). Frecvent utilizați sînt: gelatina, melasa, fenantrenul, antracenul, tioureea, urotropina etc. Nisipul de turnătorie, scoria de turnare de pe suprafața metalelor poroase se pot decapa prin reducere în săruri topite (hidrură de sodiu), la 360...375°C. Dar pe lîngă avantajele nete ale procedeului (evitarea pierderilor de metal, absența efluenților poluanți și a gazelor nocive), metoda are și dezavantaje, demne de luat în considerare: corectarea băii în concentrație de NaH, deoarece aceasta absoarbe umiditate și se descompune; intervalul îngust de temperatură de operare (15°C); formarea hidrogenului, care poate duce în aer la amestec exploziv; prețul ridicat al NaH.

*Oțelurile inoxidabile* necesită metode speciale, deseori recurgîndu-se la cele mecanice. Totuși, este posibilă și aplicarea metodelor chimice. În tabelul 3 se dau soluții de **d.** utilizate pentru oțeluri inoxidabile.

*Tabelul 3*

**Soluții de decapare pentru diverse oțeluri inoxidabile**

| | |
|---|---|
| Soluția de decapare | $HCl_{aq}$, 22°Bé (424,4 g/l)<br>$HNO_{3aq}$, 36° (720,0 g/l)<br>gumă arabică (500,0 g/l) |
| Tipuri de oțel inoxidabil | Cr : 1,8 ; 1,6 ; 16 ; 17%<br>Ni : 1,8 ; 1,2 ; 12 ; 12%<br>Si : 3,5 ; 3,5 ; — —<br>Mo : — — 3% —<br>W : — — — 4% |

*Alte metale.* Tabelul 4 conține date sinoptice despre soluțiile utilizate la **d.** metalelor mai uzuale.

*Tabelul 1*

**Soluții de decapare pentru metale uzuale**

| Metalul de bază | Compoziția soluțiilor de decapare, g/l | Temperatura, °C | Durata de decapare, min | Observații |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Oțeluri | $H_2SO_4$ conc. : 50—200 | 60 | 5—60 | |
| | HCl conc. : 200—500 | 22 | 5—30 | |
| | $H_3PO_4$ $d = 1{,}71$ : 100 | 60 | 5—30 | |
| | $H_3PO_4$ $d = 1{,}70$ : 150 | 50 | 5—20 | |
| | $H_3PO_4$ $d = 1{,}70$ : 20—30 | 90 | 3—10 | |
| | $HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 1 000 | 22 | 10 s—1 min | predecapare în HCl sau $H_2SO_4$ |
| Fontă | $H_2SO_4$ $d = 1{,}84$ : 100<br>HF $d = 1{,}13$ : 100 | temperatura camerei | 10—90 | |
| | HF $d = 1{,}12$ : 20—40 | 20...25 | 10—90 | |
| | $H_2SO_4$ $d = 1{,}84$ : 100<br>$HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 40—50 | 20...25 | 10—60 | |
| Oțeluri inoxidabile | $H_2SO_4$ $d = 1{,}84$ : 100<br>HF $d = 1{,}13$ : 100 | 20...25 | 15—60 | |
| | HCl $d = 1{,}19$ : 10—30<br>HF $d = 1{,}13$ : 5—20 | 20...25 | 10—90 | |
| | HCl $d = 1{,}19$ : 430<br>$HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 50 | 20...25 | 5—20 | |
| | HF $d = 1{,}13$ : 25<br>$HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 120 | 20...25 | 20—40 | |
| | $H_2SO_4$ $d = 1{,}84$ : 60—100<br>NaCl : 40—60 | 60...30 | 5—10 | Predecapare în $HNO_3$ 250 g/l + HF 40 g/l |
| | $HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 200—300 | 20...40 | 5 | Predecapare ca mai sus |

*Tabelul 4 (continuare)*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Cupru şi aliaje de cupru | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 100–200<br>$Na_2Cr_2O_7$ : 40 | 20...60 | 10–40 | Cu conţinut ridicat de Cu |
| | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 300<br>$HNO_3$ $d = 1,42$ : 100–150 | 20...50 | 1– 5 | Predecapare |
| | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 500<br>$HNO_3$ $d = 1,42$ : 500<br>NaCl : 5–10 | 20...25 | 0,5–2 | Decapare lucioasă |
| | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 150<br>$K_2Cr_2O_7$ : 250<br>NaCl : 30 | 20...25 | 10–30 s | Predecapare |
| | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 600<br>$HNO_3$ $d = 1,42$ : 300<br>HCl $d = 1,19$ : 1,5<br>Apă : 75<br>Negru de fum : 130–300 | 20...25<br>20...25 | 10–30 s | Decapare lucioasă |
| Zinc | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 30 | 20...25 | 1– 3 | |
| | HCl $d = 1,19$ : 30 | 20...25 | 1–10 | |
| | $CrO_3$ :300<br>$Na_2SO_4$ : 30 | 20...25 | 5–10 s | |
| Staniu | NaOH : 100–4000<br>HCl $d = 1,19$ : 20–50 | 20...25<br>20...25 | 1– 3<br>1–15 | |
| Plumb | $HNO_3$ $d = 1,42$ : 20–50 | 20...25 | 1–10 | |
| Aluminiu şi aliaje de aluminiu | NaOH : 100–200 | 50...80 | | |
| | NaOH : 16–60<br>$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ : 20–30 | 90 | 2–5 s | |
| | $H_3PO_4$ $d = 1,70$ : 500<br>Apă : 500 | 50 | | |
| | $HNO_3$ $d = 1,42$ : 500<br>sau 30 | 20<br>80 | | Pentru Al pur |
| | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 150<br>NaF : 25–50 | 20 | | Pentru duraluminiu |
| Nichel şi aliaje de nichel | HCl $d = 1,19$ : 100<br>$Fe_2(SO_4)_3$ : 100 | 70...80 | | |
| | $HNO_3$ $d = 1,42$ : 40<br>$H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 100<br>$NaNO_3$ : 60<br>NaCl : 90 | 50...60 | | |
| | $H_2SO_4$ $d = 1,84$ : 45<br>$NaNO_3$ : 20<br>NaCl : 10 | 80...90 | | Pentru metal Monel |
| | $HNO_3$ $d = 1,42$ : 1000<br>NaF : 120–180<br>Apă : 1000 | 20...40 | 15...90 | Pentru Nikrom Ni = 80%, Cr = 14%, Fe = 6% |

*Tabelul 4 (continuare)*

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---|---|---|---|---|
| Magneziu | $CrO_3$ : 188 | 88...100 | | |
| | $HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 75<br>$H_2SO_4$ $d = 1{,}84$ : 22 | 20 | | |
| | $HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 40 % vol.<br>$K_2Cr_2O_7$ : 15 % vol.<br>Apă : 45 % vol. | 20 | | Pentru tablă |
| | $HNO_3$ $d = 1{,}42$ : 10 % vol.<br>$K_2Cr_2O$ : 16 % vol.<br>$H_2SO_4$ : 0,2 % vol.<br>HF $d = 1{,}13$ : 1,5 % vol. | 20 | | |

*Metalele nobile.* La prelucrarea termică a aurului, metalele de aliere se oxidează, iar pe suprafaţă apare un strat de oxid (de Cu, Ag). Oxidul de Cu se îndepărtează cu $H_2SO_4$ 5—15% fierbinte, iar cel de Ag cu $HNO_3$ 1 : 1 sau cu soluţia : $H_2SO_4$ 96% — 600 ml + $HNO_3$ 65%—700 ml + apă 1 000 ml.

**D. şi degresarea simultane.** Adiţionarea soluţiilor de acizi cu o serie de substanţe avînd efecte complexe (degresare, umectare, inhibarea coroziunii) permite, într-o singură operaţie, **d.** şi degresarea suprafeţei metalice. Operaţia este deosebit de eficientă atunci cînd metalul nu este acoperit de straturi groase de grăsimi. Tabelul 5 conţine compoziţii ale unor soluţii recomandate pentru **d.**-degresare simultane a oţelurilor. Uneori pentru **d.** se recurge la soluţii alcaline, în variantă chimică şi electrochimică. În varianta chimică, alături de NaOH, se găsesc NaCN (agent complexogen) şi un agent de umectare. Din cauza caracterului toxic (deşi bun agent complexogen), NaCN se doreşte înlocuit cu alte substanţe, cum ar fi gluconatul de sodiu.

**D. electrochimică** se practică în soluţii acide sau alcaline. În varianta acidă, se recomandă, mai ales, pentru metalele feroase, la curăţirea benzilor, a tablelor şi a sîrmelor. Consum redus de acid, atac redus al metalului şi timp de lucru minim, asociate cu efectul mecanic generat de degajarea hidrogenului (variantă catodică). **D.** electrochimică în băi acide se poate practica şi prin inversarea programată a sensului curentului, în aceeaşi baie sau, succesiv, în două băi diferite. **D.** electrochimică în băi alcaline se poate efectua în soluţii de NaOH sau în topituri de săruri alcaline, polarizînd succesiv catodic şi anodic piesa supusă **d.**

*Bibl.* : Oniciu, L., Grünwald, E., *Galvanotehnica*, Ed. Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1980.

*Tabelul 5*

**Soluţii recomandate pentru decapare-degresare simultane a oţelurilor**

| Compoziţia soluţiilor | Destinaţia soluţiilor | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | oţeluri în băi staţionare | | | tamburi | | tratare cu jet |
| | Conţinutul de componenţi, în g/l | | | | | |
| $H_2SO_4$ $d = 1{,}84$ | 150—200 | — | 150—200 | — | 150—200 | 150—200 |
| HCl $d = 1{,}19$ | — | 150—200 | — | 500 | — | — |
| $H_3PO_4$ $d = 1{,}70$ | — | 150—200 | — | — | — | — |
| NaCl | — | — | 90—100 | — | — | — |
| Umectant | 5—10 | 10—15 | 10—20 | 5 | 3—5 | 2—3 |
| Urotropină | — | 30—40 | 4—5 | — | — | — |
| White spirit | 20—30 | — | — | — | — | 20—30 |
| KI | — | — | 0,3—0,5 | — | — | — |
| Inhibitor | — | — | — | 2 | — | — |
| Temperatura, °C | 50...70 | 50...70 | 50...70 | 20 | | 50...70 |

**DECARBOXILARE**, reacţie prin care grupa carboxil a unui acid organic sau a unei sări a acestuia este eliminată sub formă de dioxid de carbon. Reacţia este termodinamic favorizată de conţinutul scăzut în energie al moleculei de $CO_2$. Tăria legăturii R—COOH variază în limite foarte largi şi ca urmare **d.**, care implică desfacerea acestei legături, decurge într-o mare varietate de condiţii, de la **d.** spontană pînă la **d.** în condiţii pirolitice cu temperaturi de cîteva sute de grade. Formal, **d.** poate fi privită ca o reacţie în care grupa carboxil se înlocuieşte cu alţi atomi ori grupe de atomi, după cum urmează :

I. Înlocuirea grupei carboxil cu hidrogen $RCOOH \rightarrow RH$;
II. Înlocuirea grupei carboxil cu un radical hidrocarbonat :

$$RCOOH \rightarrow R{-}R$$

III. Înlocuirea grupei carboxil cu alte grupe funcţionale $RCOOH \rightarrow RZ$, Z = halogen, $NH_2$, COR
IV. Eliminarea grupei carboxil cu formare de duble legături :

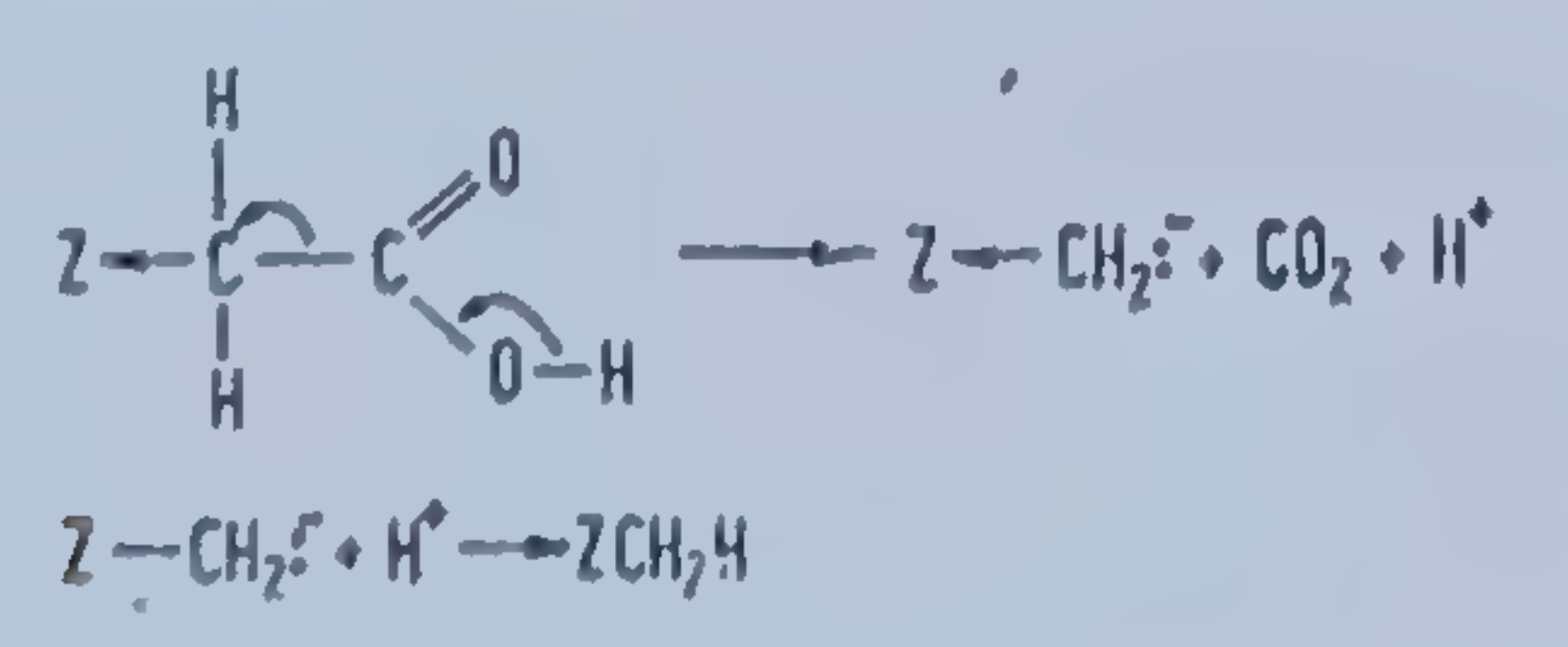
$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH \rightarrow R{-}CH{=}CH_2$$

Această clasificare reflectă valoarea sintetică a reacţiei de **d.** ; pornind de la acizi carboxilici, substanţe accesibile şi relativ ieftine, se pot obţine atît hidrocarburi, cît şi principalele clase de derivaţi funcţionali ai acestora.

I. **Înlocuirea grupei carboxil cu hidrogen.** Acizii alifatici şi aliciclici, precum şi sărurile lor, se decarboxilează în condiţii pirolitice, cu formare de alcani şi cicloalcani ; cea mai veche metodă de preparare a alcanilor constă în calcinarea sării de sodiu a unui acid cu hidroxid de sodiu :

$$RCOONa + NaOH \rightarrow RH + Na_2CO_3$$

Reacţia prezintă interes sintetic numai pentru obţinerea metanului (randament 90%) şi a alcanilor superiori (din săruri de bariu în prezenţa metoxidului de sodiu, la 450°C, randament > 90%). **D.** termică a acidului benzoic şi a omologilor lui cu formare de benzen şi, respectiv, omologi ai acestuia, este o reacţie de interes redus pentru sinteză. Unele dintre aceste **d.** au însă valoare istorică : benzenul a fost preparat pentru întîia oară prin **d.** acidului benzoic (E. Mitscherlich, 1834) ; formarea *m*-xilenului prin **d.** acidului mesitilenic a servit la stabilirea poziţiei relative a grupelor metil. Desfacerea legăturii dintre catena hidrocarbonată şi grupa carboxil este o reacţie cu energie mare de activare judecînd după condiţiile energice în care se efectuează reacţiile de **d.** menţionate anterior. Dacă se realizează însă o scădere a densităţii de electroni la atomul de carbon din poziţia α prin înlocuirea atomilor de H cu grupe atrăgătoare de electroni (prin efect — I sau — E), eliminarea dioxidului de carbon este mult favorizată şi energia de activare a **d.** scade simţitor.

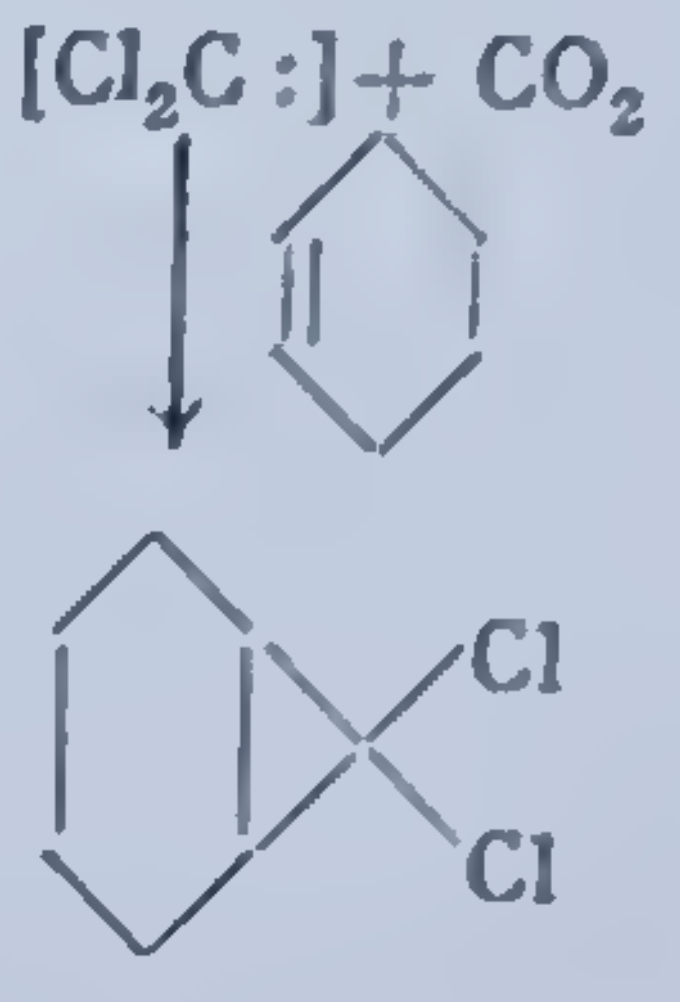


Z = halogen, $NO_2$, COR, COOH, COOR.
Exemplele care urmează ilustrează efectul de activare al grupărilor atrăgătoare de electroni.

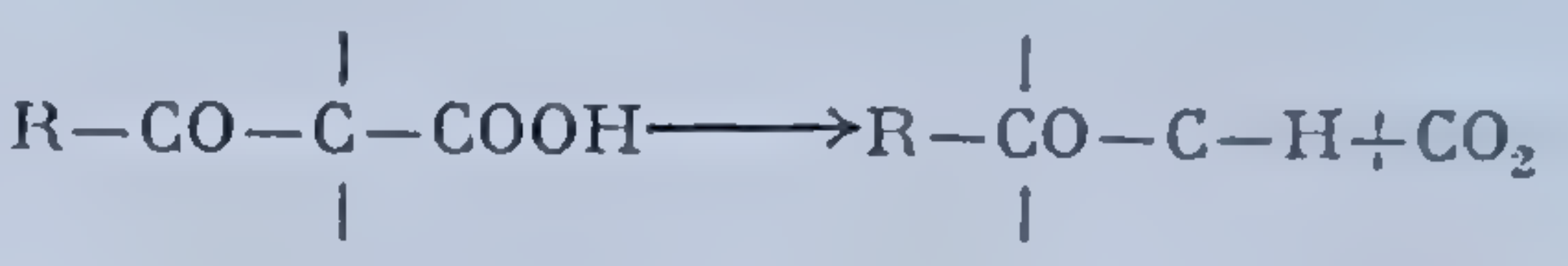
1. Acidul tricloroacetic se decarboxilează prin încălzire în soluţie apoasă la 70°C formînd cloroform. Prin **d.** acidului tricloroacetic se poate genera diclorocarbenă. Încălzind la reflux tricloroacetat de sodiu în 1,2-dimetoxietan conţinînd ciclohexenă se izolează produsul de captare a diclorocarbenei, 7,7-dicloronorcaran :

$$Cl_3C - COOH \xrightarrow{70°C} Cl_3CH + CO_2$$

$$Cl_3C - COONa \xrightarrow[H_3COCH_2CH_2OCH_3]{\Delta} [Cl_2C:] + CO_2 + NaCl$$

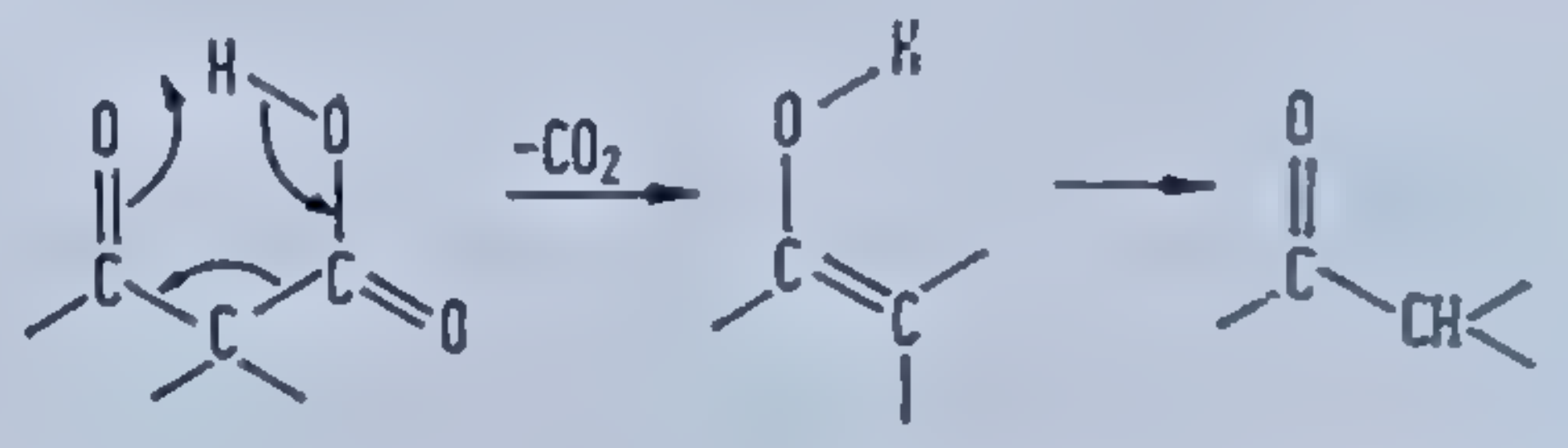


2. Acizii β-aldehidici şi β-cetonici se decarboxilează spontan sau la încălzire uşoară cu formare de aldehide şi, respectiv, cetone :



$$R{-}CO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}COOH \longrightarrow R{-}CO{-}\overset{|}{\underset{|}{C}}{-}H + CO_2$$

Reacţia decurge probabil printr-o stare de tranziţie ciclică, care reduce considerabil energia de activare ; enolul format iniţial se transformă imediat în tautomerul cetonic mai stabil.



**D.** uşoară a acizilor β-cetonici îşi găseşte aplicaţii la prepararea de cetone prin hidroliza şi **d.** esterilor β-cetonici substituiţi (v. *Acid acetilacetic*) :

$$\begin{array}{l} R{-}CO{-}CHR' - COOC_2H_5 \\ \quad\quad\downarrow R''X \\ R{-}CO{-}CR'R''{-}COOC_2H_5 \xrightarrow[-CO_2]{\text{hidroliză}} R{-}CO{-}CHR'R'' \end{array}$$

3. Acidul malonic se decarboxilează extrem de uşor, prin încălzire cîteva grade peste punctul de topire ; acizii malonici substituiţi se comportă similar :

$$H_2C(COOH)_2 \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

Se presupune că **d.** acidului malonic decurge printr-un mecanism ciclic asemănător celui de **d.** a acizilor β-cetonici. Sintezele folosind acid malonic şi diesterul acestuia sînt dintre cele mai importante reacţii în care se formează noi legături carbon-carbon. Etapa finală a acestor sinteze este o **d.** (dacă s-a pornit de la acid malonic) ori o hidroliză însoţită de **d.** (dacă s-a pornit de la ester malonic). Aceste reacţii sînt de o mare valoare sintetică, aşa cum rezultă din următoarele exemple :

$$\begin{tikzcd} CH_2(COOC_2H_5)_2 \arrow[r] & R^1CH(COOC_2H_5)_2 \arrow[r, "H^+{,}H_2O", "-CO_2"'] \arrow[d] & R^1CH_2 - COOH \\ & R^1R^2C(COOC_2H_5)_2 \arrow[r, "H^+{,}H_2O", "-CO_2"'] & R^1R^2CH{-}COOH \end{tikzcd}$$

**DECARBOXILARE**, reacție prin care grupa carboxil a unui acid organic sau a unei sări a acestuia este eliminată sub formă de dioxid de carbon. Reacția este termodinamic favorizată de conținutul scăzut în energie al moleculei de $CO_2$. Tăria legăturii R—COOH variază în limite foarte largi și ca urmare **d.**, care implică desfacerea acestei legături, decurge într-o mare varietate de condiții, de la **d.** spontană pînă la **d.** în condiții pirolitice cu temperaturi de cîteva sute de grade. Formal, **d.** poate fi privită ca o reacție în care grupa carboxil se înlocuiește cu alți atomi ori grupe de atomi, după cum urmează:

I. Înlocuirea grupei carboxil cu hidrogen $RCOOH \rightarrow RH$;

II. Înlocuirea grupei carboxil cu un radical hidrocarbonat:

$$RCOOH \rightarrow R-R$$

III. Înlocuirea grupei carboxil cu alte grupe funcționale $RCOOH \rightarrow RZ$, $Z$ = halogen, $NH_2$, COR

IV. Eliminarea grupei carboxil cu formare de duble legături:

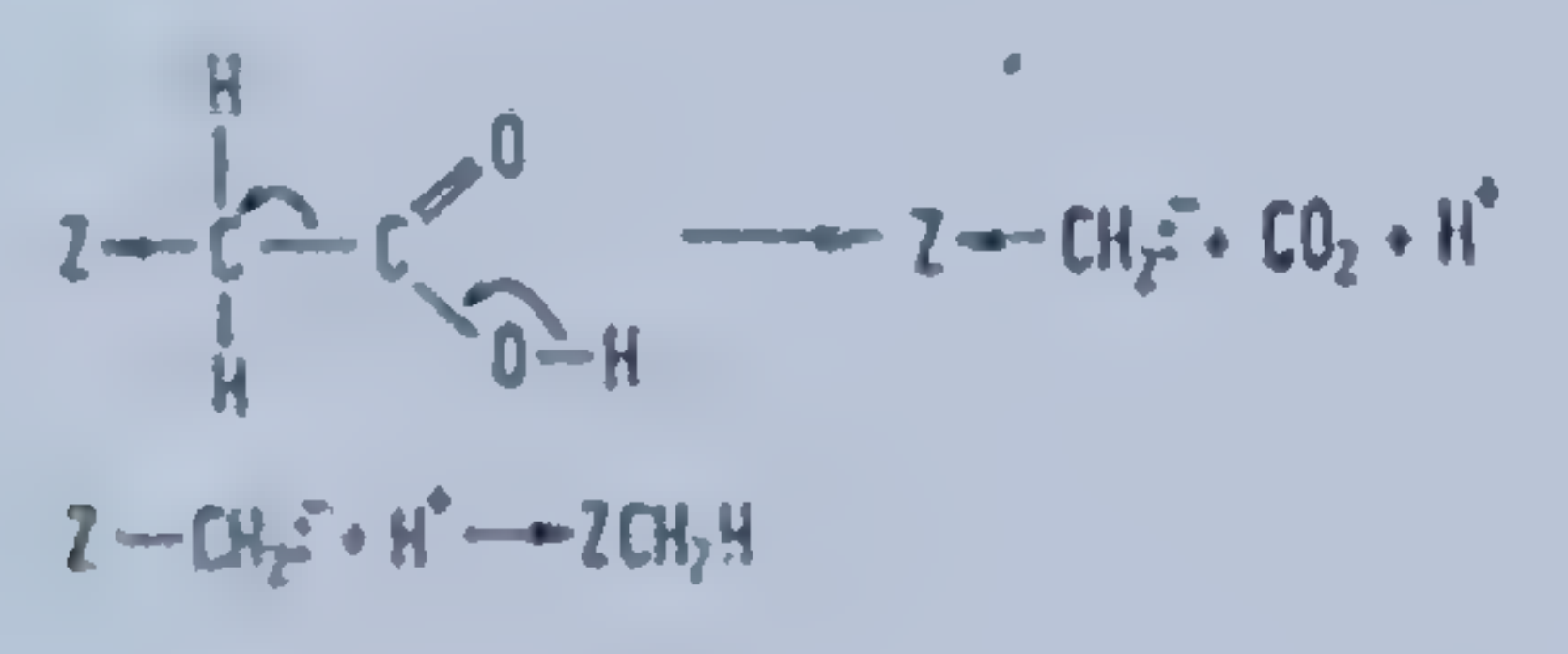
$$R-CH_2-CH_2-COOH \rightarrow R-CH=CH_2$$

Această clasificare reflectă valoarea sintetică a reacției de **d.**; pornind de la acizi carboxilici, substanțe accesibile și relativ ieftine, se pot obține atît hidrocarburi, cît și principalele clase de derivați funcționali ai acestora.

I. **Înlocuirea grupei carboxil cu hidrogen.** Acizii alifatici și aliciclici, precum și sărurile lor, se decarboxilează în condiții pirolitice, cu formare de alcani și cicloalcani; cea mai veche metodă de preparare a alcanilor constă în calcinarea sării de sodiu a unui acid cu hidroxid de sodiu:

$$RCOONa + NaOH \rightarrow RH + Na_2CO_3$$

Reacția prezintă interes sintetic numai pentru obținerea metanului (randament 90%) și a alcanilor superiori (din săruri de bariu în prezența metoxidului de sodiu, la 450°C, randament > 90%). **D.** termică a acidului benzoic și a omologilor lui cu formare de benzen și, respectiv, omologi ai acestuia, este o reacție de interes redus pentru sinteză. Unele dintre aceste **d.** au însă valoare istorică: benzenul a fost preparat pentru întîia oară prin **d.** acidului benzoic (E. Mitscherlich, 1834); formarea *m*-xilenului prin **d.** acidului mesitilenic a servit la stabilirea poziției relative a grupelor metil. Desfacerea legăturii dintre catena hidrocarbonată și grupa carboxil este o reacție cu energie mare de activare judecînd după condițiile energice în care se efectuează reacțiile de **d.** menționate anterior. Dacă se realizează însă o scădere a densității de electroni la atomul de carbon din poziția α prin înlocuirea atomilor de H cu grupe atrăgătoare de electroni (prin efect — I sau — E), eliminarea dioxidului de carbon este mult favorizată și energia de activare a **d.** scade simțitor.

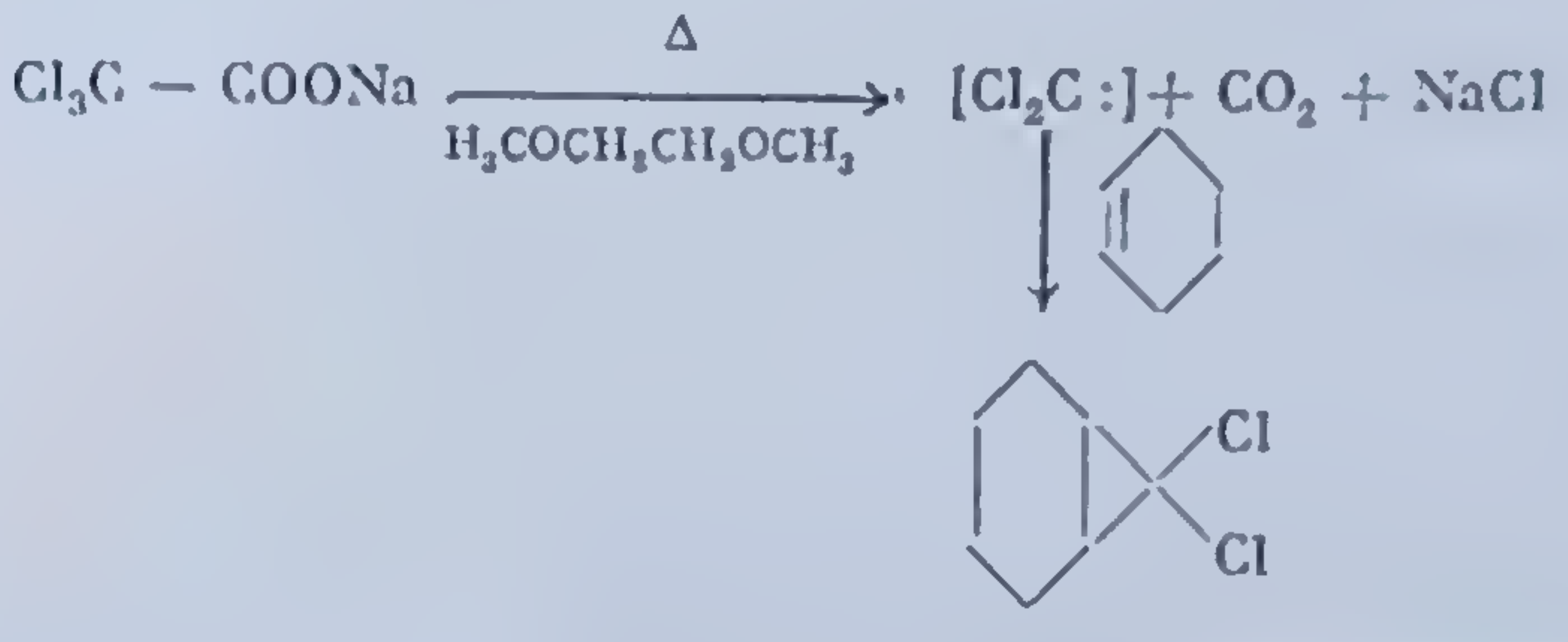


Z = halogen, $NO_2$, COR, COOH, COOR.

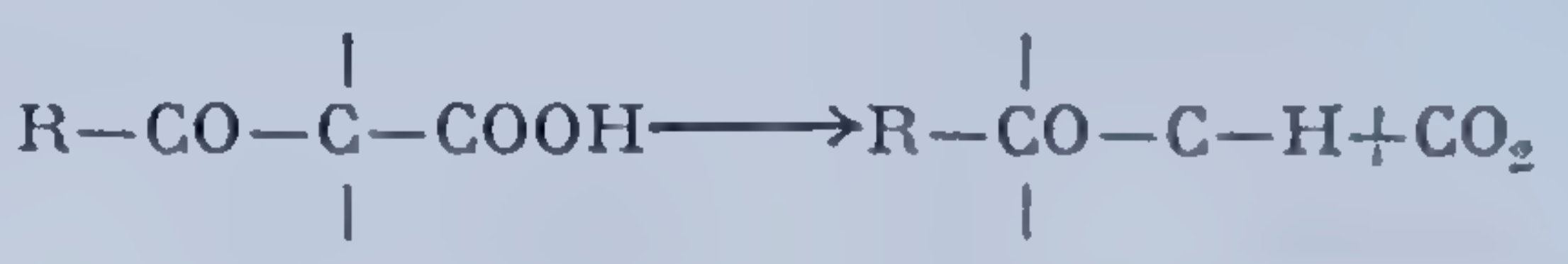
Exemplele care urmează ilustrează efectul de activare al grupărilor atrăgătoare de electroni.

1. Acidul tricloroacetic se decarboxilează prin încălzire în soluție apoasă la 70°C formînd cloroform. Prin **d.** acidului tricloroacetic se poate genera diclorocarbenă. Încălzind la reflux tricloroacetat de sodiu în 1,2-dimetoxietan conținînd ciclohexenă se izolează produsul de captare a diclorocarbenei, 7,7-dicloronorcaran:

$$Cl_3C-COOH \xrightarrow{70°C} Cl_3CH + CO_2$$

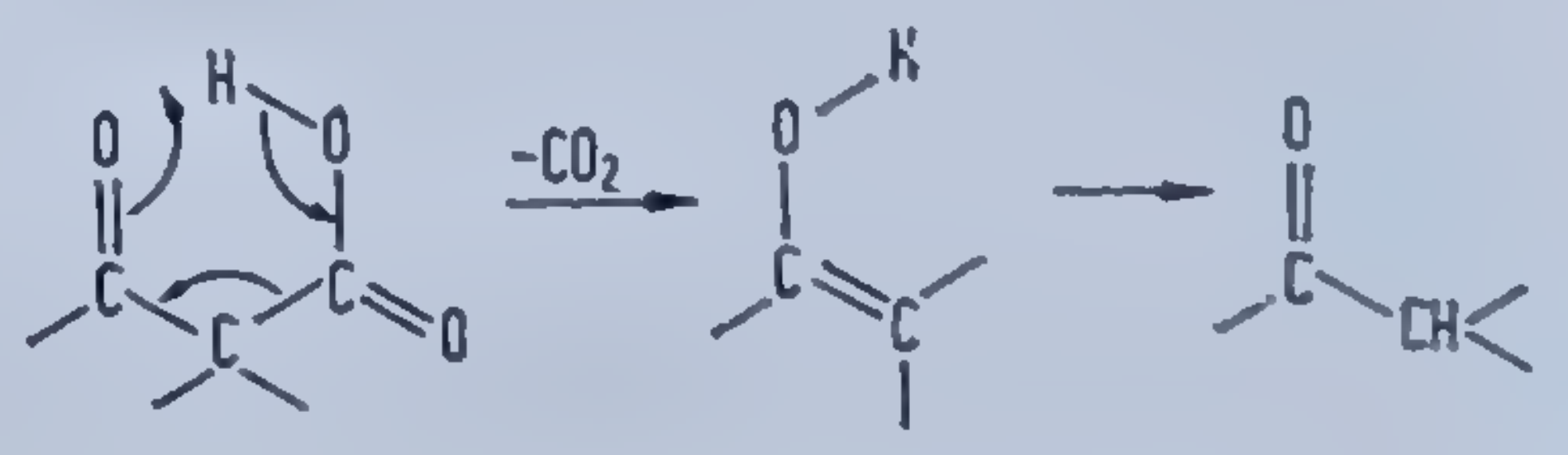


2. Acizii β-aldehidici și β-cetonici se decarboxilează spontan sau la încălzire ușoară cu formare de aldehide și, respectiv, cetone:



$$R-CO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-COOH \longrightarrow R-CO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H + CO_2$$

Reacția decurge probabil printr-o stare de tranziție ciclică, care reduce considerabil energia de activare; enolul format inițial se transformă imediat în tautomerul cetonic mai stabil.



**D.** ușoară a acizilor β-cetonici își găsește aplicații la prepararea de cetone prin hidroliza și **d.** esterilor β-cetonici substituiți (v. *Acid acetilacetic*):

$$\begin{tikzcd}
R-CO-CHR'-COOC_2H_5 \arrow[d, "R''X"] & \\
R-CO-CR'R''-COOC_2H_5 \arrow[r, "\text{hidroliză}", "-CO_2"'] & R-CO-CHR'R''
\end{tikzcd}$$

3. Acidul malonic se decarboxilează extrem de ușor, prin încălzire cîteva grade peste punctul de topire; acizii malonici substituiți se comportă similar:

$$H_2C(COOH)_2 \rightarrow CH_3COOH + CO_2$$

Se presupune că **d.** acidului malonic decurge printr-un mecanism ciclic asemănător celui de **d.** a acizilor β-cetonici. Sintezele folosind acid malonic și diesterul acestuia sînt dintre cele mai importante reacții în care se formează noi legături carbon-carbon. Etapa finală a acestor sinteze este o **d.** (dacă s-a pornit de la acid malonic) ori o hidroliză însoțită de **d.** (dacă s-a pornit de la ester malonic). Aceste reacții sînt de o mare valoare sintetică, așa cum rezultă din următoarele exemple:

$$\begin{tikzcd}
CH_2(COOC_2H_5)_2 \arrow[r] & R^1CH(COOC_2H_5)_2 \arrow[r, "H^+, H_2O", "-CO_2"'] \arrow[d] & R^1CH_2-COOH \\
& R^1R^2C(COOC_2H_5)_2 \arrow[r, "H^+, H_2O", "-CO_2"'] & R^1R^2CH-COOH
\end{tikzcd}$$

$$2(C_2H_5OOC)_2CHNa + Br(CH_2)_nBr \longrightarrow$$

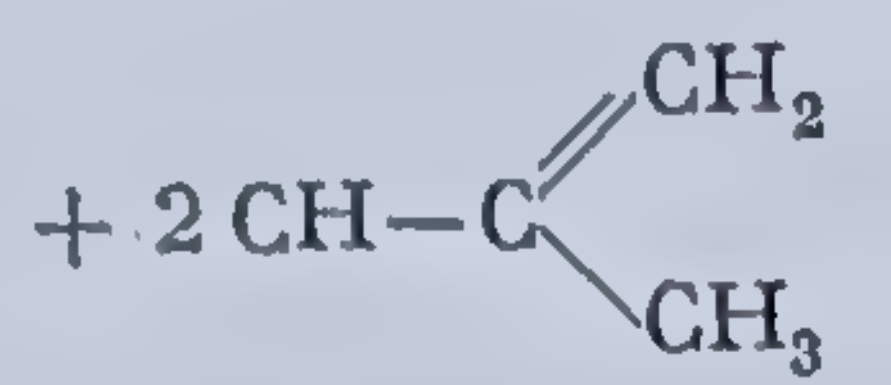
$$\longrightarrow (C_2H_5OOC)_2CH-(CH_2)_n-CH(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[-2CO_2]{H^+, H_2O}$$

$$\xrightarrow[-2CO_2]{H^+, H_2O} HOOC-(CH_2)_{n+2}-COOH$$

$$R-CHO + CH_2(COOH)_2 \longrightarrow R-CH=C(COOH)_2 \xrightarrow[-CO_2]{}$$

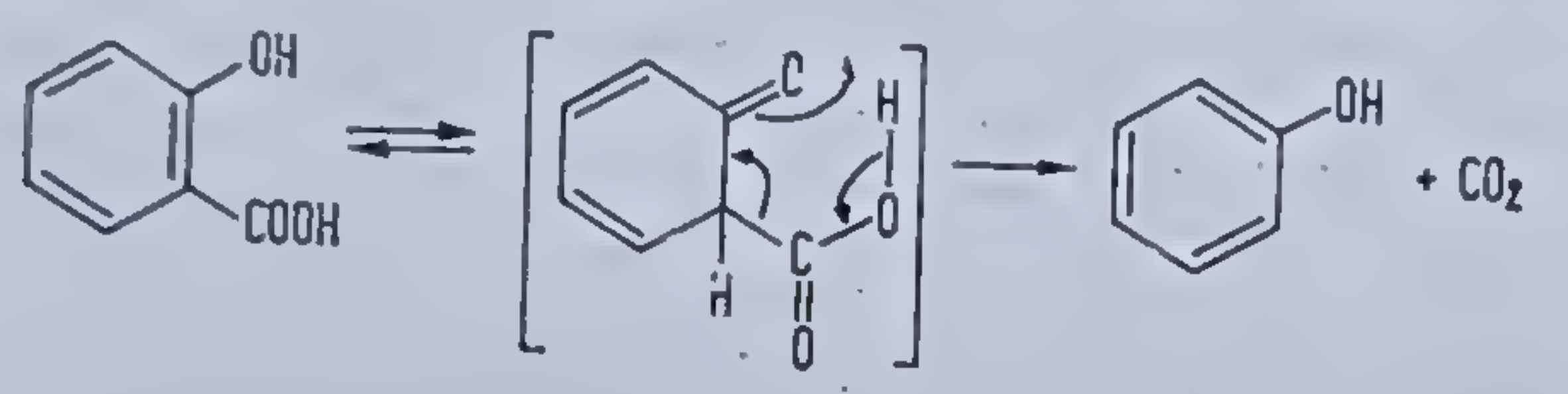
$$\xrightarrow[-CO_2]{} R-CH=CH-COOH$$

$$RCO-CH(COO-t\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow[-2CO_2]{} R-CO-CH_3 +$$

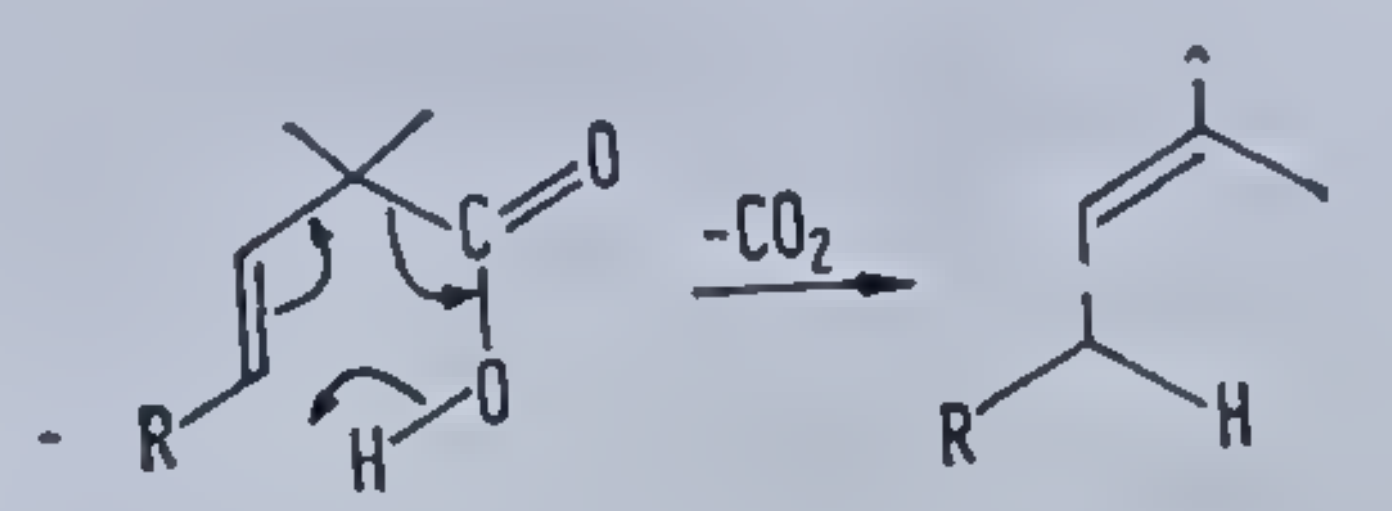


$$+\,2\,CH-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\!=CH_2\\ \diagdown CH_3\end{smallmatrix}$$

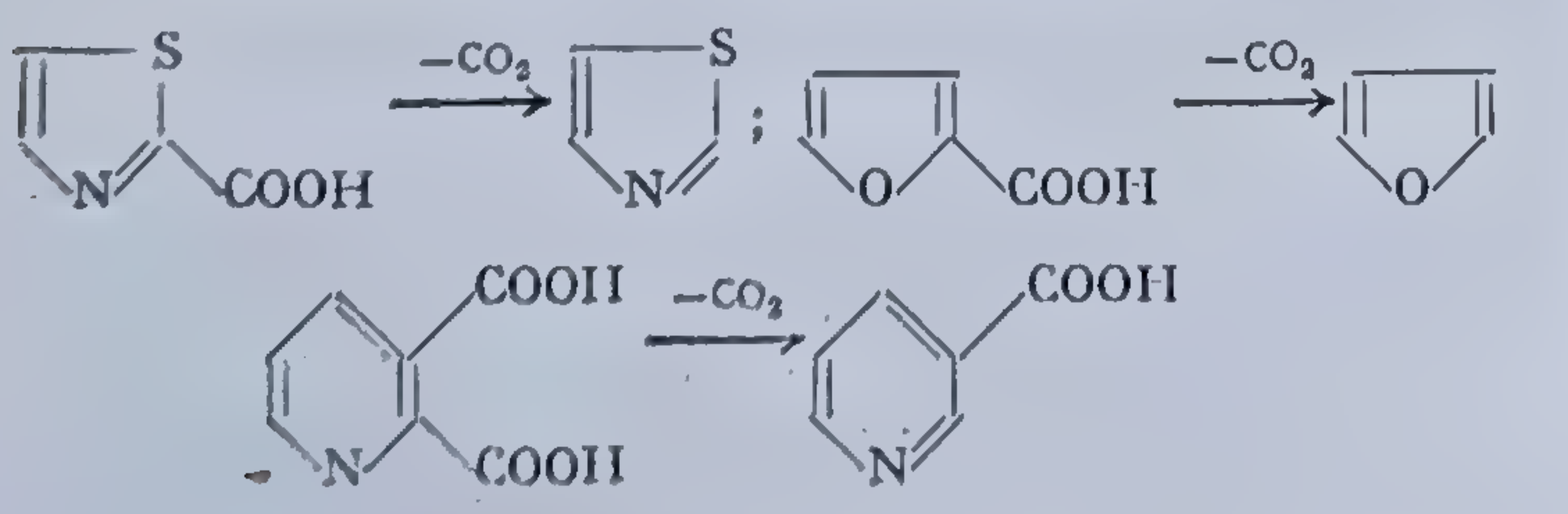
4. Acizii aromatici *o*-hidroxilici se comportă ca acizii β-cetonici; acidul *o*-hidroxibenzoic se decarboxilează ușor prin încălzire în piridină, chinolină etc., în timp ce acidul *m*-hidroxibenzoic nu se decarboxilează în aceste condiții. Se admite că acidul *o*-hidroxilic conține un mic procent de formă tautomeră cetonică care se decarboxilează prin mecanism ciclic:



5. Alte grupări care favorizează **d.** sînt dublele legături în poziția β, γ; și în acest caz se poate formula o stare de tranziție ciclică care ar explica **d.** ușoară și deplasarea legăturii duble:



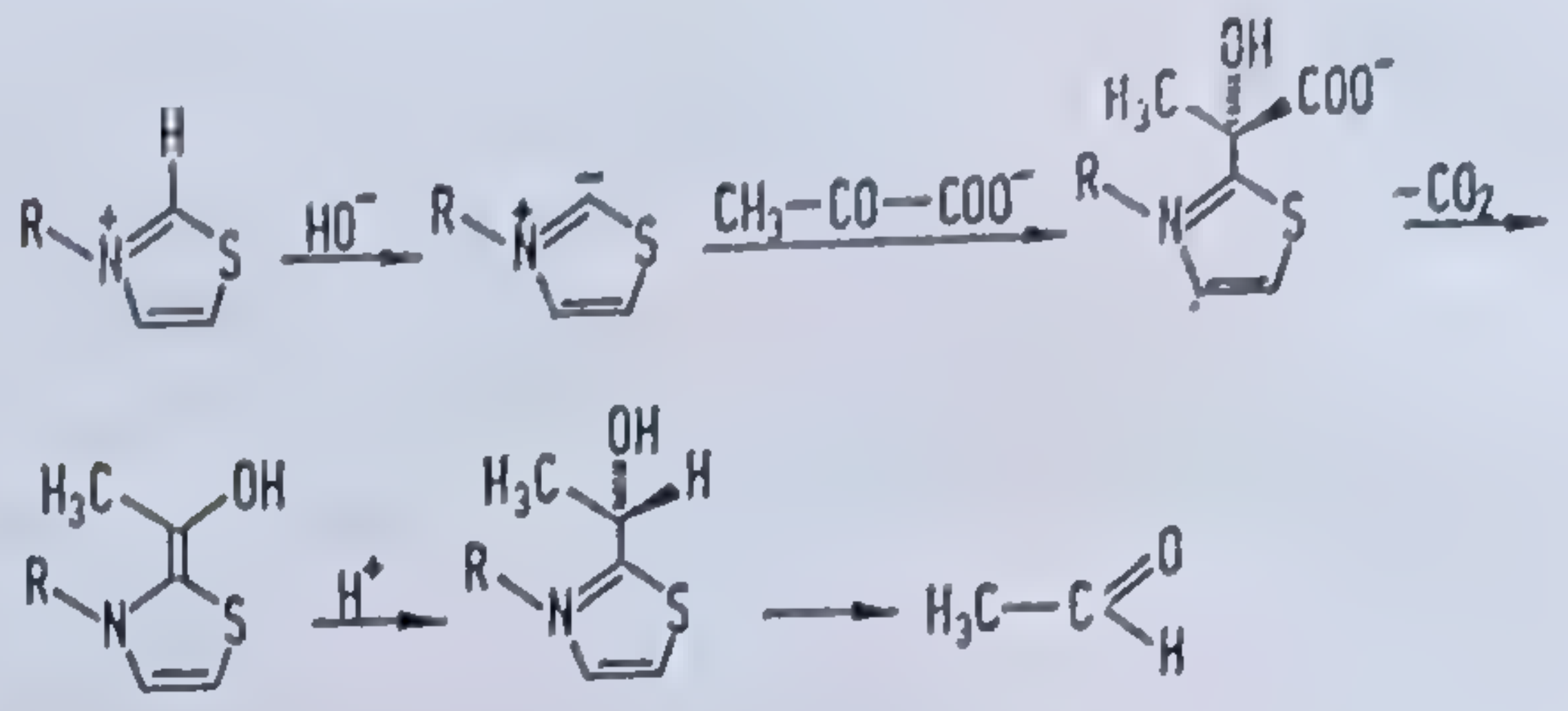
6. Acizii α-carboxilici ai heterociclilor cu azot sau oxigen se decarboxilează ușor datorită aceleiași scăderi a densității de electroni la atomul de carbon din α prin efectele electronice ale heteroatomului. Astfel, acidul tiazol-2-carboxilic se decarboxilează în chinolină chiar la temperatura camerei; furanul se prepară prin **d.** acidului piromucic la 220°C în chinolină cu cantități catalitice de cupru; acidul piridin-2,3-dicarboxilic formează la **d.** acidul piridin-3-carboxilic:



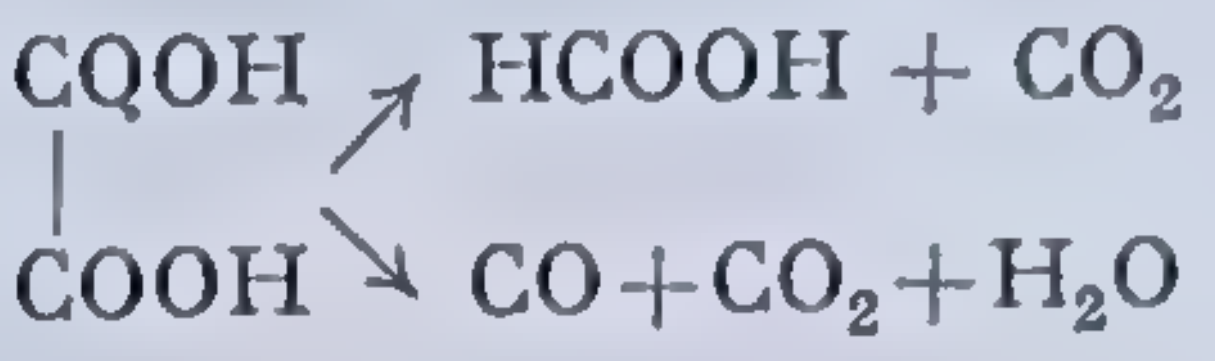
7. Acizii α-cetonici se decarboxilează mai greu decît acizii β-cetonici. Acidul piruvic se decarboxilează prin încălzire cu acid sulfuric diluat la 150°C cu formare de acetaldehidă:

$$CH_3-CO-COOH \longrightarrow CH_3-CH=O + CO_2$$

Această **d.** a acidului piruvic are loc enzimatic în cursul fermentației alcoolice, cu carboxilază în prezența cocarboxilazei. Cataliza prin săruri de tiazoliu în mediu bazic în **d.** acidului piruvic oferă un model chimic privind modul de acțiune al carboxilazei. Sarea de tiazoliu formează o ilidă, nucleofil puternic, care se adiționează la ionul de piruvat, facilitînd eliminarea dioxidului de carbon:

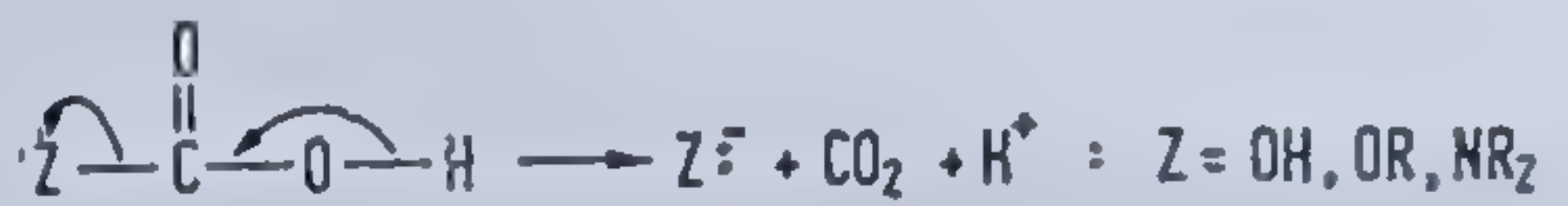


8. Remarcabilă este comportarea la **d.** a acidului oxalic: la încălzire rapidă, peste 200°C, se decarboxilează „normal" cu formare de acid formic. În prezența acidului sulfuric concentrat se descompune în CO, $CO_2$ și apă:



$$\begin{array}{l} COOH \nearrow HCOOH + CO_2 \\ | \\ COOH \searrow CO + CO_2 + H_2O \end{array}$$

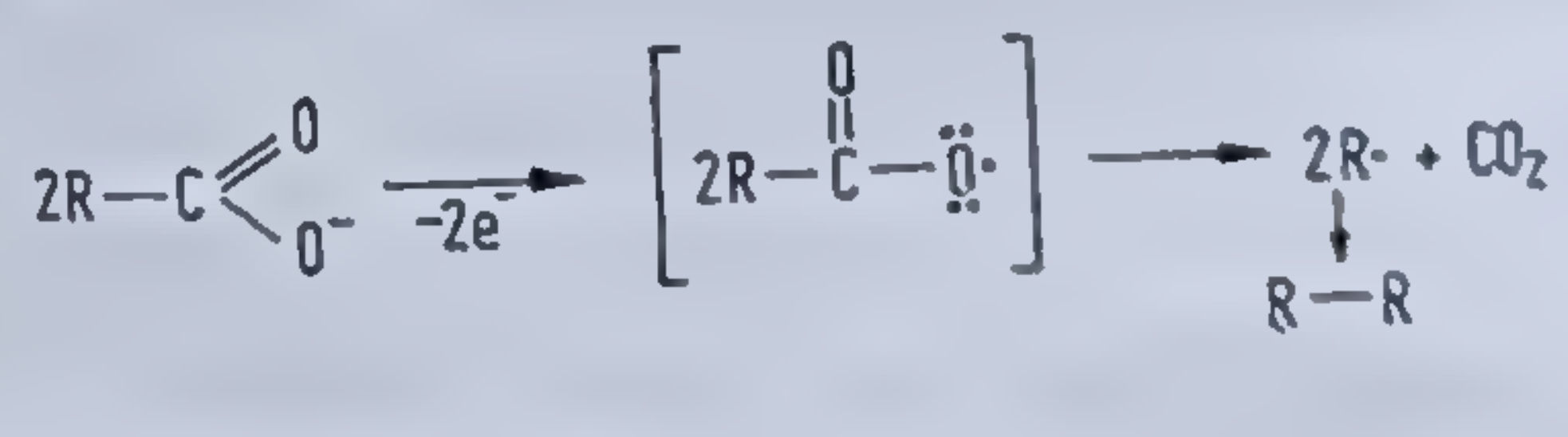
9. În cazurile în care grupa carboxil este legată de un heteroelement electronegativ (O, N), eliminarea dioxidului de carbon este spontană. Acidul carbonic HO—COOH, esterii acizi ai acestuia RO—COOH, precum și acizii carbamici



$R_2N-COOH$ sînt neizolabili, decarboxilîndu-se spontan la apă, alcool și, respectiv, amine.

Sărurile acestor acizi sînt în schimb izolabile deoarece anionii lor sînt mai stabili decît anionii care s-ar obține la **d.**

II. **Înlocuirea grupei carboxil cu un radical hidrocarbonat.** Sinteza anodică a alcanilor (Kolbé, 1849) se realizează prin electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor alcaline ale acizilor carboxilici. La anod, anionul carboxilat este oxidat la un radical liber aciloxi care pierde dioxid de carbon și formează



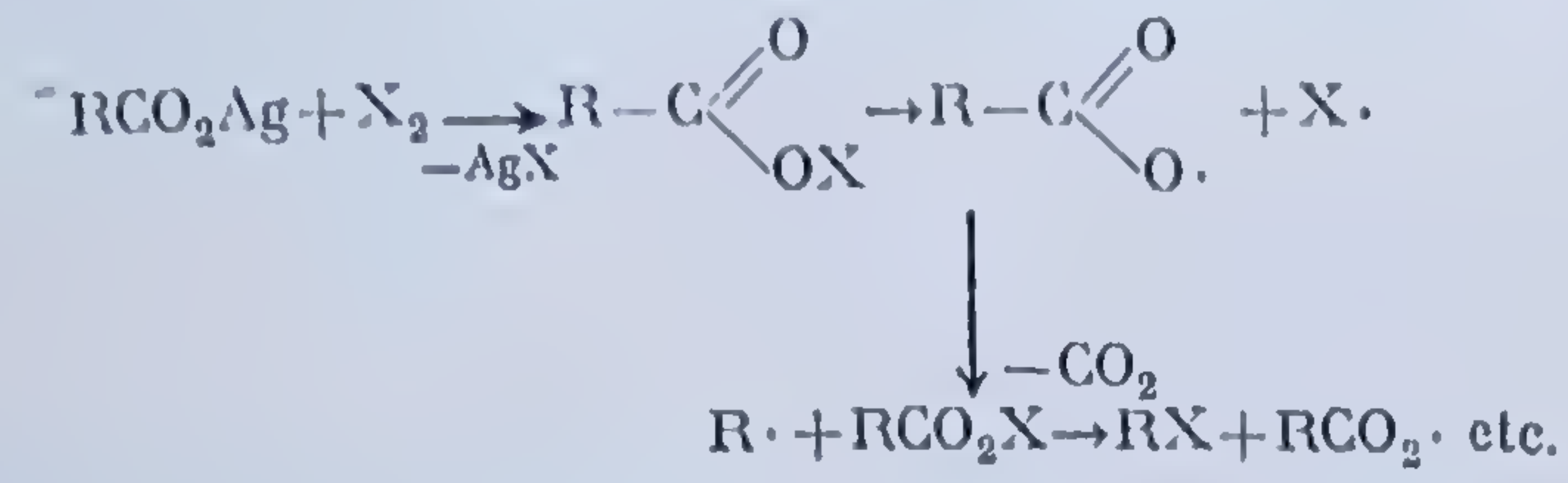
un radical alchil; prin dimerizarea radicalilor alchil se formează alcani. Formal, grupa carboxil din acid a fost înlocuită cu un radical alchil. Sinteza Kolbé este importantă pentru prepararea alcanilor superiori; la acizii grași inferiori (cu excepția acidului acetic) predomină formarea de produși secundari (alcooli, olefine etc.). Folosind în electroliză doi acizi diferiți, RCOOH, R′COOH, se obțin în proporție statistică alcanii RR′, RR și R′R′.

III. **Înlocuirea grupei carboxil cu alte grupe funcționale.** O parte din reacțiile descrise în acest paragraf nu sînt reacții propriu-zise de **d.**, ci sînt mai degrabă reacții de degradare ale unor derivați ai funcției carboxil (v. și *Degradare, reacții de* ~). Avînd în vedere faptul că atomul de carbon al funcției carboxil se elimină sub formă de dioxid de carbon, aceste reacții pot fi tratate și ca reacții de **d.**

*A. Înlocuirea grupei carboxil cu halogen (halodecarboxilare).*
1. Reacția Hunsdiecker (1939) dintre săruri metalice uscate și halogen în raport molar 1 : 1 conduce la halogenuri organice:

$$RCO_2Ag + X_2 \rightarrow RX + CO_2 + AgX;\ X = Br\,(Cl, I)$$

Se folosesc în principal sărurile de argint și, ocazional, de mercur (I, II) ori taliu (I). Reacția decurge cu formarea intermediară a unei hipohalogenuri de acil a cărei scindare termică (cel mai probabil prin mecanism radicalic) duce la obținerea halogenurii de alchil cu eliminare de dioxid de carbon.



Reacția se efectuează într-un solvent inert (curent, tetraclorură de carbon), la temperaturi variabile cuprinse între 0°C și punctul de fierbere al solventului. Reacția Hunsdiecker prezintă dezavantajul lucrului în mediu anhidru și deci a preparării sării de argint uscate. O modificare recentă, folosind oxid de mercur (II), evită izolarea sării. Această reacție a fost aplicată în seria alifatică la obținerea cu randamente foarte bune a halogenurilor de alchil din acizi grași simpli cu 2—18 atomi de carbon. Acizii ramificați în poziția α, secundari și terțiari, formează derivați halogenați cu randamente moderate și, respectiv, slabe. În seria acizilor aromatici, reacția nu este generală; acizii substituiți în nucleu cu grupe activante dau halogenare în nucleu fără d. Acizii alifatici α-halogenați reacționează normal, cu formare de derivați 1,1-dihalogenați; pe această cale s-au obținut numeroși derivați halogenați ai metanului, de ex. $CH_2ClF$, $CHBrClF$, $CBr_2F_2$ etc. Acizii α-cetonici formează prin reacție Hunsdiecker halogenuri de acil, iar α-hidroxi și α-aminoacizii formează aldehide:

$$RCOCO_2Ag + X_2 \longrightarrow RCOX + CO_2 + AgX$$

$$RCH(OH)CO_2Ag + X_2 \longrightarrow RCHO + CO_2 + AgX + HX$$

$$RCH(NH_2)CO_2Ag + X_2 \xrightarrow{(+H_2O)} RCHO + CO_2 + NH_4X + AgX$$

2. D. oxidativă cu tetraacetat de plumb în prezență de ioni de halogenură ($Pb^{IV}/X^-$):

$$RCOOH + Pb(OAc)_4 + LiCl \longrightarrow RCl + CO_2 +$$

$$+ LiOAc + Pb(OAc)_2 + HOAc$$

Reacția se efectuează în benzen la reflux, folosind halogenuri de litiu, potasiu ori calciu. Se admite că reacția decurge prin mecanism radicalic, scindarea homolitică având loc în ionul complex (**1**) format prin coordinarea ionilor de halogenură la atomul de plumb. Are loc un transfer de ligand X de la ionul complex la radicalul hidrocarbonat R· cu formarea halogenurii de alchil. D. cu $Pb^{IV}/X^-$ servește în principal preparării de derivați clorurați și bromurați. Reacția

$$RCOOH + Pb(OAc)_4 \rightleftarrows (AcO)_3Pb(OCOR) + AcOH$$

$$(AcO)_3Pb(OCOR) + nX^- \rightleftharpoons \underset{\mathbf{1}}{[(AcO)_3Pb^{IV}(OCOR)X_n]^{n-}};$$

$$n = 1, 2$$

Inițiere: $\mathbf{1} \rightarrow R\cdot + CO_2 + [(AcO)_3Pb^{III}X_n]^{n-}$

Propagare: $R\cdot + \mathbf{1} \rightarrow RX + [(AcO)_3Pb^{III}(OCOR)X_{n-1}]^{n-}$;

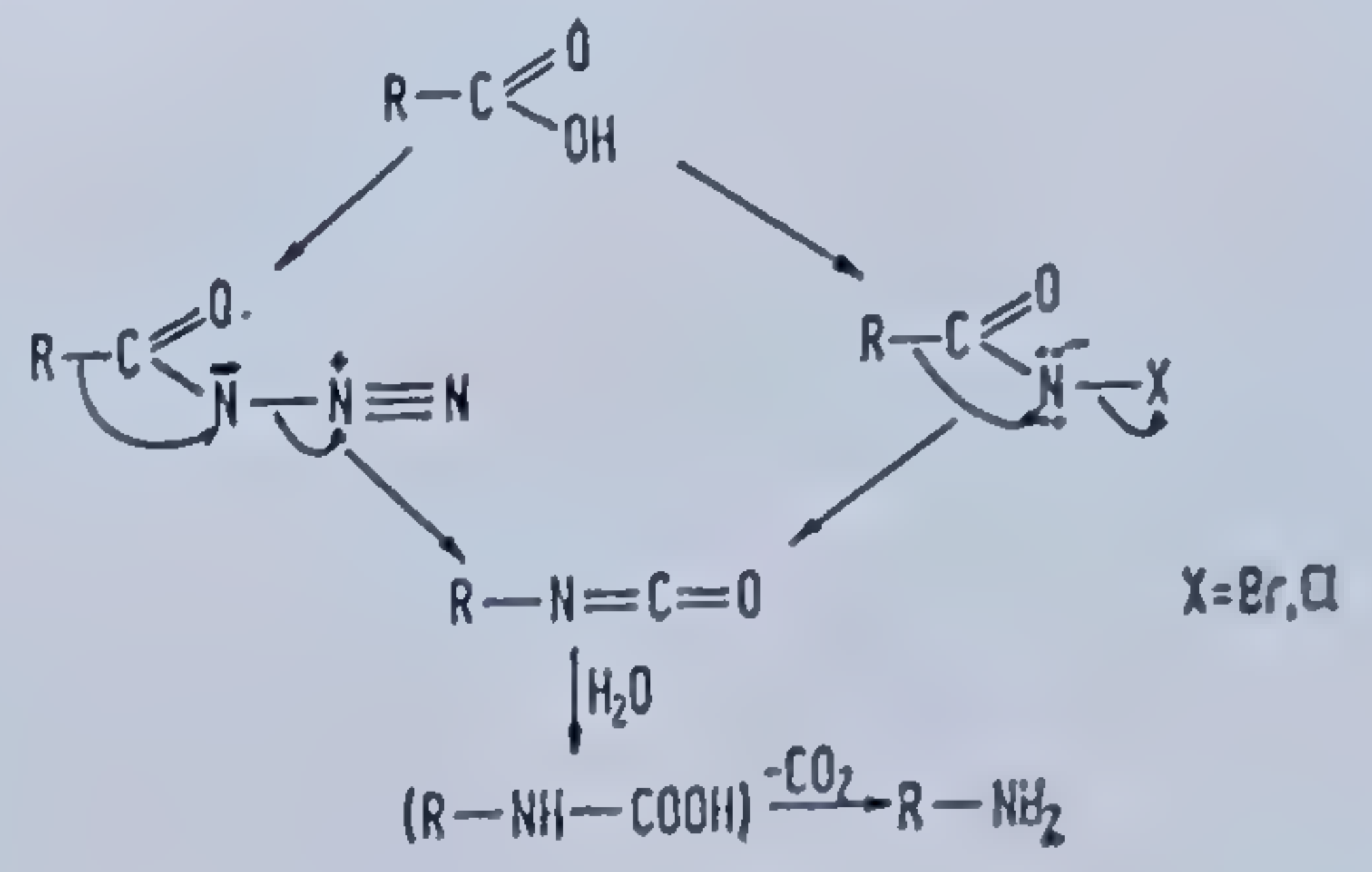
$$Ac = CH_3CO$$

decurge cu randamente aproape cantitative pentru acizii carboxilici primari și secundari și cu randamente bune pentru cei terțiari. În cursul halodecarboxilării nu s-au observat transpoziții ale catenei alifatice ori aliciclice; activitatea optică se pierde de la halodecarboxilare, racemizarea producându-se probabil în intermediarul radicalic.

3. Iododecarboxilarea fotochimică se realizează prin iradierea unei soluții de acid în tetraclorură de carbon în prezență de tetraacetat de plumb și iod. Se obțin cu randamente bune ioduri din acizi carboxilici primari și secundari. Reducerea ulterioară a iodurilor formate prin iododecarboxilare constituie o sinteză convenabilă în două trepte a hidrocarburilor din acizi:

$$RCO_2H \xrightarrow[h\nu]{Pb^{IV}/I_2} RI \xrightarrow[\text{ori } Li/t-C_4H_9OH]{Zn/HOAc} RH$$

*B. Înlocuirea grupei carboxil cu grupa amino (aminodecarboxilare).* Termoliza ori fotoliza azidelor acizilor carboxilici (reacțiile Curtius și Schmidt), precum și transpoziția în cataliză acidă a unei N-haloamide (reacția Hofmann) conduc la formarea unui izocianat. Izocianatul se hidratează la un acid carbamic care, după cum s-a arătat anterior, se decarboxilează spontan cu formarea unei amine. Rezultatul net al acestor reacții este transformarea unui acid carboxilic într-o amină:



Aceste reacții decurg printr-un mecanism comun, implicând migrarea radicalului R la un atom de azot cu deficit de electroni. Există dovezi care sprijină ipoteza că migrarea grupei R este concertată cu eliminarea grupei fugace (molecula de azot, respectiv ionul de halogenură). În reacția Hofmann (1881), amida se tratează cu brom (sau clor) și alcalii și se obține direct amina:

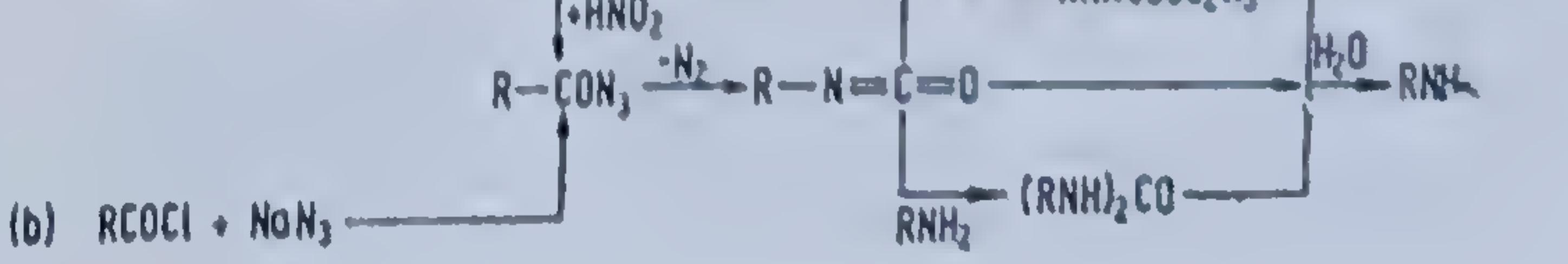
$$RCONH_2 + Br_2 + 4\,HO^- \rightarrow RNH_2 +$$

$$+ CO_3^{2-} + 2\,Br^- + 2\,H_2O$$

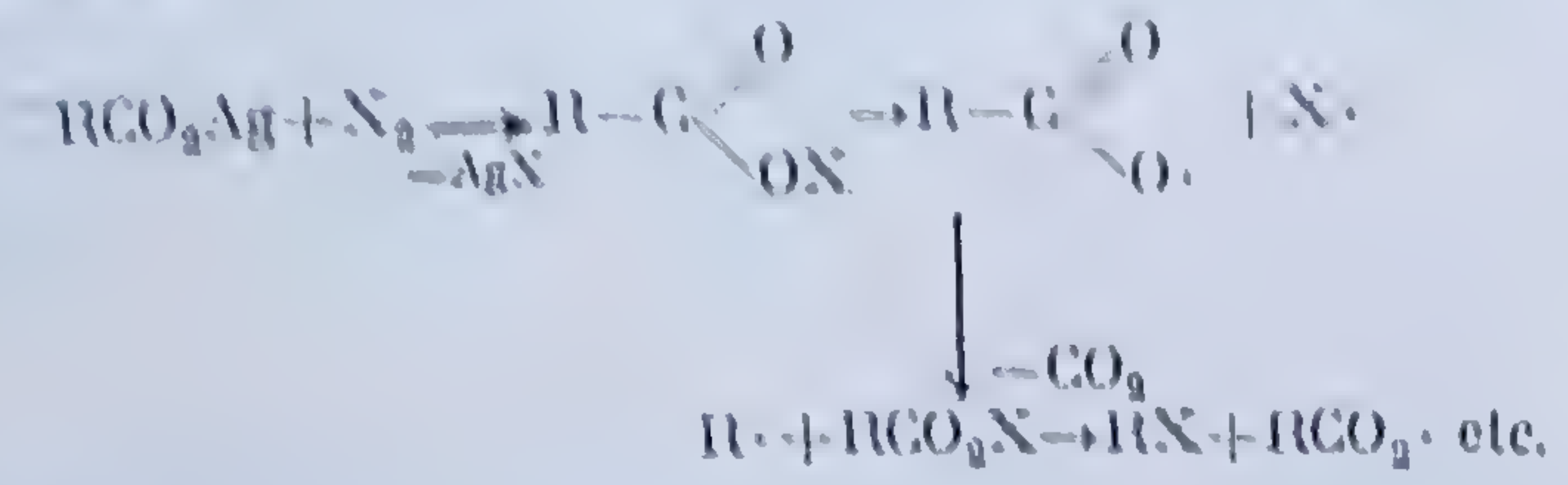
Reacția, care este comodă, sigură și ieftină, a fost aplicată și industrial; prezintă însă dezavantajul că expune materialul organic bazelor tari și halogenilor, cu posibilitatea apariției unor reacții secundare. Reacția Schmidt (1923) dintre cantități echimoleculare de acid carboxilic și acid azothidric, în prezență de acizi minerali tari, realizează trecerea de la acid la amină într-o singură etapă:

$$R{-}COOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

Prezintă însă dezavantajul lucrului cu acid azothidric care este toxic și exploziv. Reacția Curtius (1890) se efectuează în trei etape: prepararea azidei acidului (prin metoda *a* sau *b*):



mediară a unei hipohalogenuri de acil a cărei scindare termică (cel mai probabil prin mecanism radicalic) duce la obţinerea halogenurii de alchil cu eliminare de dioxid de carbon.



$$RCO_2Ag + X_2 \xrightarrow[-AgX]{} R-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OX\end{matrix} \rightarrow R-C\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\cdot\end{matrix} + X\cdot$$

$$\downarrow -CO_2$$

$$R\cdot + RCO_2X \rightarrow RX + RCO_2\cdot \text{ etc.}$$

Reacţia se efectuează într-un solvent inert (curent, tetraclorură de carbon), la temperaturi variabile cuprinse între 0°C şi punctul de fierbere al solventului. Reacţia Hunsdiecker prezintă dezavantajul lucrului în mediu anhidru şi deci a preparării sării de argint uscate. O modificare recentă, folosind oxid de mercur (II), evită izolarea sării. Această reacţie a fost aplicată în seria alifatică la obţinerea cu randamente foarte bune a halogenurilor de alchil din acizi graşi simpli cu 2—18 atomi de carbon. Acizii ramificaţi în poziţia α, secundari şi terţiari, formează derivaţi halogenaţi cu randamente moderate şi, respectiv, slabe. În seria acizilor aromatici, reacţia nu este generală; acizii substituiţi în nucleu cu grupe activante dau halogenare în nucleu fără d. Acizii alifatici α-halogenaţi reacţionează normal, cu formare de derivaţi 1,1-dihalogenaţi; pe această cale s-au obţinut numeroşi derivaţi halogenaţi ai metanului, de ex. $CH_2ClF$, $CHBrClF$, $CBr_2F_2$ etc. Acizii α-cetonici formează prin reacţie Hunsdiecker halogenuri de acil, iar α-hidroxi şi α-aminoacizii formează aldehide:

$$RCOCO_2Ag + X_2 \longrightarrow RCOX + CO_2 + AgX$$

$$RCH(OH)CO_2Ag + X_2 \longrightarrow RCHO + CO_2 + AgX + HX$$

$$RCH(NH_2)CO_2Ag + X_2 \xrightarrow{(+H_2O)} RCHO + CO_2 + NH_4X + AgX$$

2. D. oxidativă cu tetraacetat de plumb în prezenţă de ioni de halogenură ($Pb^{IV}/X^-$):

$$RCOOH + Pb(OAc)_4 + LiCl \longrightarrow RCl + CO_2 +$$

$$+ LiOAc + Pb(OAc)_2 + HOAc$$

Reacţia se efectuează în benzen la reflux, folosind halogenuri de litiu, potasiu ori calciu. Se admite că reacţia decurge prin mecanism radicalic, scindarea homolitică avînd loc în ionul complex (1) format prin coordinarea ionilor de halogenură la atomul de plumb. Are loc un transfer de ligand X de la ionul complex la radicalul hidrocarbonat R· cu formarea halogenurii de alchil. D. cu $Pb^{IV}/X^-$ serveşte în principal preparării de derivaţi cloruraţi şi bromuraţi. Reacţia

$$RCOOH + Pb(OAc)_4 \rightleftarrows (AcO)_3Pb(OCOR) + AcOH$$

$$(AcO)_3Pb(OCOR) + nX^- \rightleftharpoons \underset{1}{[(AcO)_3Pb^{IV}(OCOR)X_n]^{n-}};$$

$$n = 1, 2$$

Iniţiere: $1 \rightarrow R\cdot + CO_2 + [(AcO)_3Pb^{III}X_n]^{n-}$

Propagare: $R\cdot + 1 \rightarrow RX + [(AcO)_3Pb^{III}(OCOR)X_{n-1}]^{n-};$

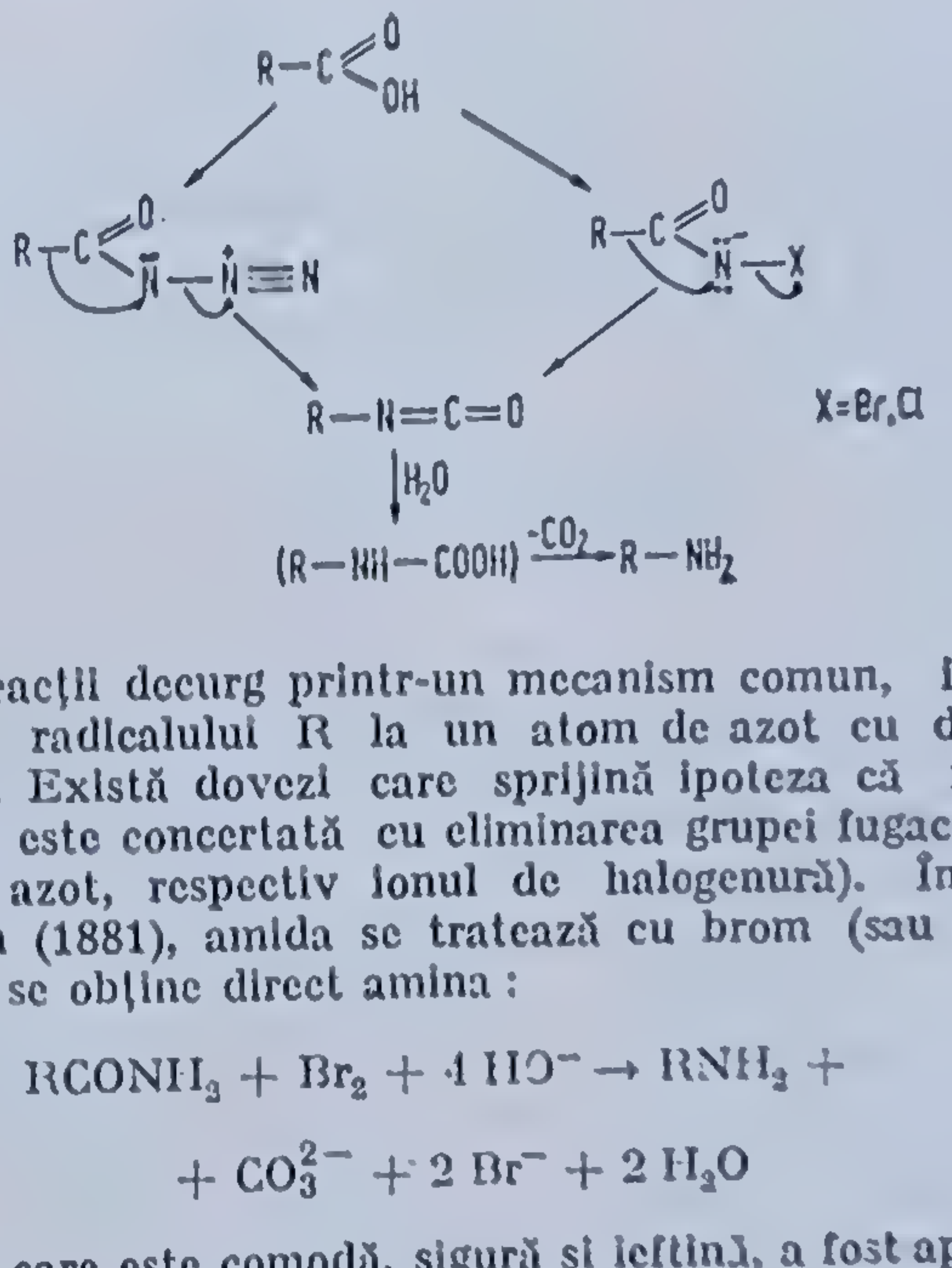
$$Ac = CH_3CO$$

decurge cu randamente aproape cantitative pentru acizii carboxilici primari şi secundari şi cu randamente bune pentru cei terţiari. În cursul halodecarboxilării nu s-au observat transpoziţii ale catenei alifatice ori aliciclice; activitatea optică se pierde de la halodecarboxilare, racemizarea producîndu-se probabil în intermediarul radicalic.

3. Iododecarboxilarea fotochimică se realizează prin iradierea unei soluţii de acid în tetraclorură de carbon în prezenţă de tetraacetat de plumb şi iod. Se obţin cu randamente bune ioduri din acizi carboxilici primari şi secundari. Reducerea ulterioară a iodurilor formate prin iododecarboxilare constituie o sinteză convenabilă în două trepte a hidrocarburilor din acizi:

$$RCO_2H \xrightarrow[h\nu]{Pb^{IV}/I_2} RI \xrightarrow[\text{ori } Li/t-C_4H_9OH]{Zn/HOAc} RH$$

*B. Înlocuirea grupei carboxil cu grupa amino (aminodecarboxilare).* Termoliza ori fotoliza azidelor acizilor carboxilici (reacţiile Curtius şi Schmidt), precum şi transpoziţia în cataliză acidă a unei N-haloamide (reacţia Hofmann) conduc la formarea unui izocianat. Izocianatul se hidratează la un acid carbamic care, după cum s-a arătat anterior, se decarboxilează spontan cu formarea unei amine. Rezultatul net al acestor reacţii este transformarea unui acid carboxilic într-o amină:



Aceste reacţii decurg printr-un mecanism comun, implicînd migrarea radicalului R la un atom de azot cu deficit de electroni. Există dovezi care sprijină ipoteza că migrarea grupei R este concertată cu eliminarea grupei fugace (molecula de azot, respectiv ionul de halogenură). În reacţia Hofmann (1881), amida se tratează cu brom (sau clor) şi alcalii şi se obţine direct amina:

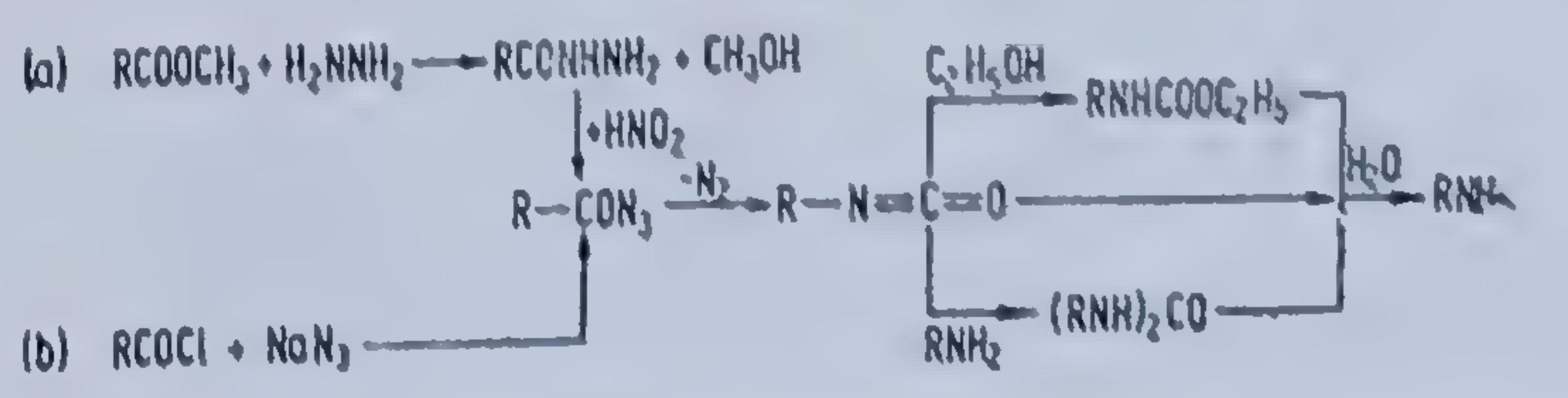
$$RCONH_2 + Br_2 + 4\,HO^- \rightarrow RNH_2 +$$

$$+ CO_3^{2-} + 2\,Br^- + 2\,H_2O$$

Reacţia, care este comodă, sigură şi ieftină, a fost aplicată şi industrial; prezintă însă dezavantajul că expune materialul organic bazelor tari şi halogenilor, cu posibilitatea apariţiei unor reacţii secundare. Reacţia Schmidt (1923) dintre cantităţi echimoleculare de acid carboxilic şi acid azothidric, în prezenţă de acizi minerali tari, realizează trecerea de la acid la amină într-o singură etapă:

$$R-COOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

Prezintă însă dezavantajul lucrului cu acid azothidric care este toxic şi exploziv. Reacţia Curtius (1890) se efectuează în trei etape: prepararea azidei acidului (prin metoda *a* sau *b*):



transpoziţia azidei la izocianat; hidroliza izocianatului la amină. Transpoziţia se efectuează în solvenţi inerţi ca benzen, cloroform, din care se pot izola izocianaţii. Dacă transpoziţia se efectuează în prezenţă de alcool sau amină rezultă uretani, respectiv derivaţi de uree. Aminele se obţin prin hidroliza izocianaţilor, uretanilor ori derivaţilor de uree. Reacţia Curtius se efectuează în condiţii blînde şi este flexibilă, permiţînd izolarea intermediarilor. Prezintă însă şi ca dezavantajul manipulării azidelor, care sînt de asemenea periculos de izolat în cantităţi mari. Modificări recente aduse acestor reacţii constau în introducerea unor noi surse de ioni de azidă ca $(C_6H_5O)_2P\dot{O}N_3$, $(CH_3)_3SiN_3$, precum şi a sărurilor organice solubile în solvenţi organici $C_5H_6N^+ N_3^-$, $n\text{-}C_4H_9NH_3^+N_3^-$ pentru efectuarea reacţiei cu clorurile acide în mediu omogen.

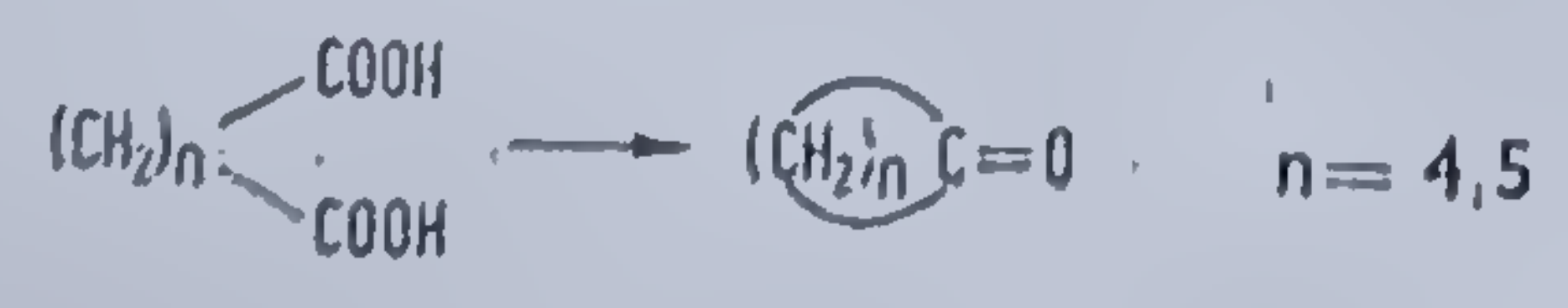
*C. Înlocuirea grupei carboxil cu grupa COR (cetodecarboxilare).* Sărurile de calciu sau de bariu ale acizilor carboxilici formează prin piroliză, la temperaturi cuprinse între 300 şi 600°C, cetone:

$$\left.\begin{matrix} RCOO^- \\ RCOO^- \end{matrix}\right] Ca^{2+} \longrightarrow R{-}CO{-}R + CaCO_3$$

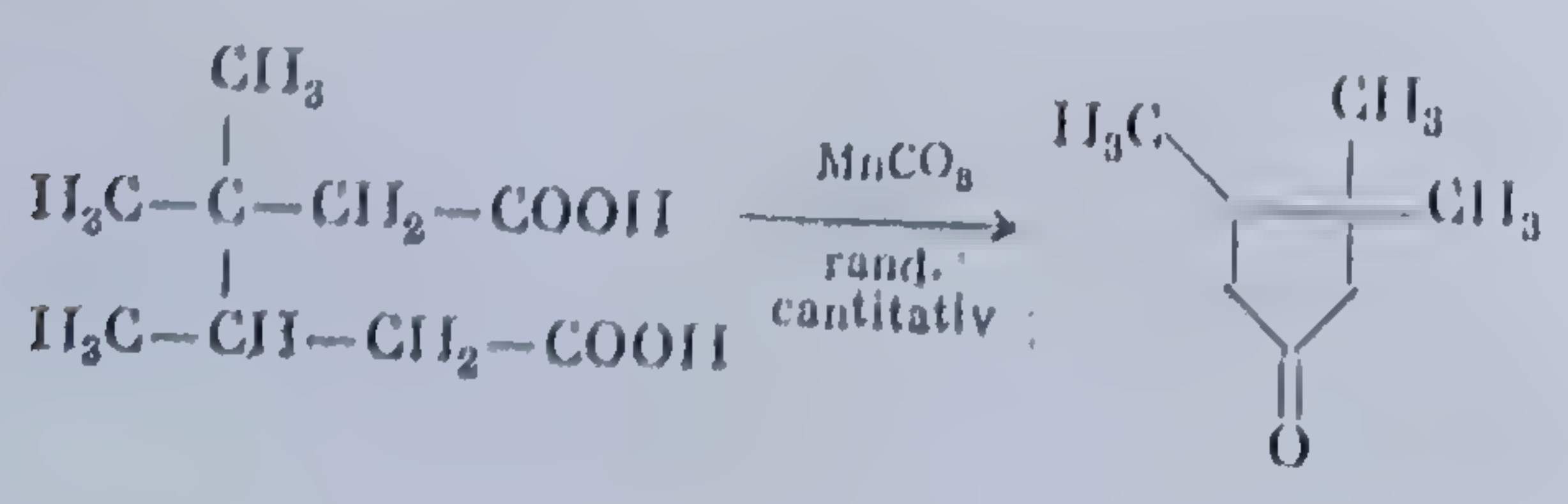
Reacţia are valoare sintetică pentru prepararea de cetone simetrice din acizi graşi superiori, mai puţin acizii ramificaţi în poziţia α. Piroliza amestecurilor de săruri de acizi diferiţi conduce la amestecuri din cetonele simetrice şi cetona mixtă. Alte săruri care au căpătat utilizare practică sînt cele de Fe(II) şi Pb(II), acestea din urmă necesitînd temperaturi de piroliză mai mici. Cetodecarboxilarea se poate efectua şi din acizii liberi, catalitic, în fază gazoasă ori în fază lichidă:

$$2\,RCOOH \xrightarrow{\text{cat.}} RCOR + CO_2 + H_2O$$

În fază gazoasă se folosesc drept catalizatori oxizi sau carbonaţi ai metalelor alcalino-pămîntoase, oxizi ai Fe(III), Mn(IV), Th(IV). Se presupune că reacţia nu are loc la suprafaţa catalizatorului, ci în adîncimea acestuia, cu formarea intermediară a unei săRi. Activitatea catalizatorului scade în timp din cauza depunerii de cărbune; catalizatorul se poate regenera prin calcinare la 500...600°C. Acizii alifatici neramificaţi în poziţia α formează cetone cu randamente aproape cantitative. **D.** mixtă cu acid formic conduce la aldehide. Se pot obţine prin acest procedeu cetone mixte din acizi alifatici şi acizi aromatici ori heterociclici. Reacţia în fază lichidă se efectuează prin încălzirea acizilor cu pulbere de fier la 300°C, în vas închis sub presiune. Foarte activă este pulberea de fier obţinută din carbonil de fier. Această variantă de lucru în fază lichidă este utilă în **d.** acizilor greu volatili. Acizii dicarboxilici cu peste 5 atomi de carbon în moleculă formează, prin distilarea uscată a sărurilor de calciu, cetone ciclice. Randamentele optime se obţin pentru ciclurile de 4 şi 5 atomi de carbon; odată cu mărirea ciclului, randamentul în cetonă scade.



Prezenţa grupelor metil geminale măreşte considerabil tendinţa de formare a ciclului:

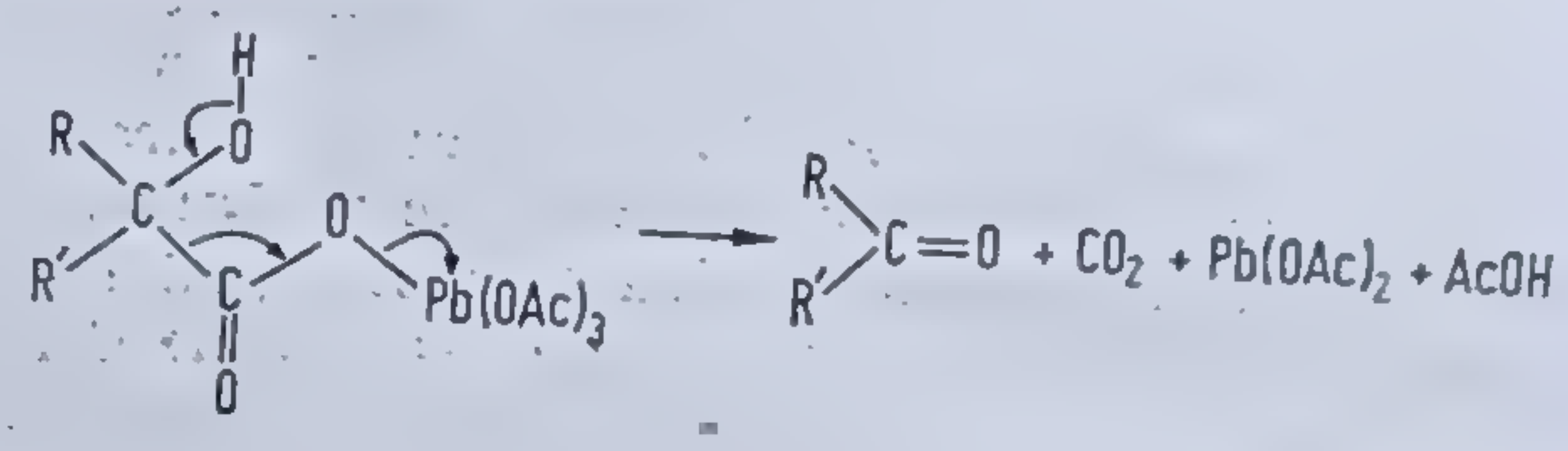


**IV. Eliminarea grupei carboxil cu formare de duble legături.** Tetraacetatul de plumb, precum şi tetraacetatul de plumb cu cantităţi catalitice de acetat de cupru, decarboxilează acizii cu formare de alchene:

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH + Pb(OAc)_4 \rightarrow$$

$$\rightarrow R{-}CH{=}CH_2 + CO_2 + Pb(OAc)_2 + 2\,CH_3COOH$$

Reacţia este o **d.** oxidativă şi decurge foarte probabil printr-un mecanism radicalic. Conform stoechiometriei, reacţia consumă 1 mol de tetraacetat de plumb şi eliberează 1 mol de dioxid de carbon. Reacţia de formare a alchenei este însoţită de o reacţie secundară de formare de esteri. Pentru acizii primari şi terţiari, formarea alchenei este reacţia dominantă. α-Hidroxiacizii pot fi uşor decarboxilaţi cu tetraacetat de plumb, cu formare de cetone; se presupune că reacţia este un proces concertat



**DECARBURARE**, eliminarea carbonului din topitura metalică sub formă de monoxid de carbon, pînă la valoarea admisă de standard, prin oxidare cu oxigen sau oxid de fier în procesul de afinare, la elaborarea oţelului, conform reacţiei:

$$[C] + [FeO] \rightleftharpoons [Fe] + [CO] \text{ sau } [C] + [O] \rightleftharpoons [CO]$$

Constanta de echilibru a reacţiei pentru cazul în care coeficienţii de activitate $f_C$ şi $f_O$ ai carbonului, respectiv ai oxigenului sînt egali cu 1, este dată de relaţia:

$$\lg K_C = \lg \frac{p_{CO}}{f_C \cdot [C] \cdot f_O \cdot [O]} = f(T)$$

Dacă oxidarea se face cu oxid de fier, relaţia ia forma:

$$\lg K_C = \lg \frac{1}{[C]\,[FeO]} = \frac{-\Delta G^\circ}{4{,}575\ T} = 2400 + 0{,}675$$

În cadrul acestui proces, în urma barbotării bulelor de monoxid de carbon prin baia metalică se intensifică oxidarea şi omogenizarea compoziţiei chimice a acestuia, are loc degazarea şi îndepărtarea particulelor de produse nemetalice în suspensie, dar mai ales se intensifică transmiterea căldurii de la flacără spre baia metalică. Drept rezultat, creşte productivitatea agregatelor şi se îmbunătăţeşte calitatea metalului. Frontul reacţiei de **d.** se află întotdeauna pe suprafeţe interfazice, practic avînd loc între baia metalică şi zgură, purtînd denumirea de *fierbere de suprafaţă*, sau pe vatra cuptorului — *fierbere de adîncime*, fie pe suprafaţa bulelor şi particulelor aflate în suspensie în baia metalică. Existenţa bulelor de gaze şi a unei arii mari a suprafeţelor de separare baie metalică—bule, explică vitezele mari ale reacţiei de **d.** ce au loc în procesul de elaborare a oţelului în convertizoarele clasice cu oxigen, precum şi intensificarea **d.** în cuptoarele Martin şi electrice cu ajutorul oxigenului, aerului comprimat, aburului, dioxidului de carbon şi chiar a unor gaze inerte cum este argonul. Pînă în prezent, studiile termodinamice nu au putut stabili cu certitudine semnul efectului termic al reacției de d. care este considerată fie endotermă, fie exotermă. În metalele topite activitatea carbonului crește în ordinea : mangan, fier, nichel și cobalt, respectiv numărul electronilor din orbitalul 3*d*. De aceea, în cazul cuprului cu acest orbital complet ocupat, carbonul este insolubil. De asemenea, coeficienții de activitate ai carbonului cresc cu concentrația nemetalelor cum sînt fosforul, borul, siliciul etc. din oțel, deoarece atomii acestora tind să atragă atomii de fier și să-i respingă pe cei de carbon din apropierea lor. Așa se explică de ce metalele capabile să formeze carburi stabile cum sînt manganul, cromul, vanadiul etc. care atrag atomii de carbon mai puternic decît fierul, micșorează coeficienții de activitate ai carbonului. În prezent se consideră că mecanismul **d.** constă în următoarele etape : difuzia oxigenului și a carbonului prin baia metalică spre frontul reacției ; adsorbția oxigenului și carbonului pe suprafețele interfazice (frontul reacției) ; reacția chimică în stratul adsorbit ; desorbția simultană cu formarea monoxidului de carbon în faza gazoasă ; creșterea și ridicarea bulelor de gaz prin baia metalică și zgură ; ieșirea bulelor de gaz în atmosfera cuptorului și arderea CO la $CO_2$. Recent, s-a acreditat ideea că etapa limitativă este difuzia oxigenului și carbonului pînă la frontul reacției, respectiv viteza de **d.**, mai ales în convertizoare, fiind determinată de concentrația carbonului și oxigenului în frontul reacției și de afinitatea lor chimică în condițiile date :

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[\%\,O]\,[\%\,C]$$

*Bibl.* : Tripșa, I., Oprea, F., Dragomir, I., *Bazele teoretice ale metalurgiei extractive,* Ed. Tehnică, București, 1967.

**DECODIFICARE**, etapă a biosintezei proteice caracterizată prin transformarea informației genetice codificată sub formă de secvență politripletică (politrinucleotidică) în secvență polipeptidică (poliaminoacidică) prin folosirea codului genetic (v. *Cod genetic).* Este de fapt **d.** mesajului genetic al acidului nucleic către organitul efector (ribozomul), căruia îi este transmisă comanda pentru sinteza unei anumite catene polipeptidice. Acesta constituie un caz de circulație a informației în sistemele vii în sens centrifug (adică pe calea eferentă). Precizia și promptitudinea acestui sistem al materiei vii este o măsură a gradului de organizare a materiei vii și prezintă un anumit contrast cu celălalt sens (centripet) de circulație a informației, care culminează cu redactarea, la nivel nuclear, a mesajului genetic. Acest contrast oglindește în fond raportul finit-infinit existent între celulă și mediu. Finită și precis determinată fiziologic, celula are răspunsuri definite, precise, față de mediu căruia îi răspunde cu acțiuni precise (sinteza unui polipeptid bine definit). Infinit, mediul practic strivește celula cu o cantitate imensă de informație căreia celula nu-i poate face față în mod absolut. Pentru acest motiv celula instituie numeroase bariere de selecție în calea mareei informaționale a mediului (multitudinea de stimuli) și practică în mod concomitent mai multe intrări ale informației pe care o descompune în elemente caracteristice structurii proprii. Pe nesimțite, printr-un mecanism complicat, cu multe componente interdependente, celula redactează, la nivelul nucleului, răspunsul. Canalele prin care informația parvine de la periferie sînt numeroase și adesea inobservabile, acolo la contactul cu mediul. Pe măsura apropierii de nucleu, ele confluează și devin mai vizibile. Totuși, multe dintre conexiuni scapă, fiind surprinse rar și adesea fragmentar. Această mare putere de analiză a vieții se face cunoscută mai ales prin imaginea sa, capacitatea de sinteză pe care o reprezintă răspunsul celulei la stimulii din mediu. Faptul că aceștia primesc răspunsuri proporționale cu importanța și amplitudinea lor dovedește nu numai tăria și elasticitatea sistemului informațional celular, dar totodată și existența unei ierarhizări interne a stimulilor veniți din mediu conform unor legi bine determinate. Ele au fost determinate de un element intern al celulei (al organizării materiei) al cărui nume este evoluția. Codificarea și **d.** au în mod cert o evoluție atît ca principiu, cît și ca mecanism. Trecerea de la un triplet la un aminoacid nu a fost mereu aceeași, codonii au ajuns la această formă, deocamdată finală, în urma unei lungi și delicate evoluții. Sediul material al acestei descifrări (**d.**) este reprezentat de ribozomi. Formarea lor a făcut, de asemenea, obiectul unei lungi și anevoioase evoluții de la organite simpliste cu conținut ridicat de grupe — SH, la actualii ribozomi în care doar metionina (aminoacidul cu sulf care începe sinteza proteică) mai amintește de vechii protoribozomi. Compozițional, structura ribozomilor s-a deplasat masiv și definitiv spre acizii nucleici. Ribozomii conțin o parte informațională (*m*RNA, mai puțin *r*RNA — un element de legătură, dar tot acid nucleic în fond) și una mecanică prin care se asigură menținerea structurii proprii și integritatea funcțională (proteinele ribozomale). Există în momentul de față polizomi, dar aceștia nu sînt altceva decît forma deocamdată ultimă a evoluției sistemului monoribozomal. De asemenea, existența *t*RNA (sau *s*RNA) este o achiziție relativ recentă care traduce prelucrarea informațională a unui element deosebit de important al structurii alfa-aminoacizilor : radicalul — elementul care determină individualitatea unui alfa-aminoacid, hotărînd, în ultimă instanță, cu ce fel de legătură peptidică se angajează acesta în edificarea unei structuri polipeptidice și ce caracter va avea aceasta, după stabilirea unei anumite secvențialități (vecinătăți). **D.** propriu-zisă este procesul conversiei informației din acidul nucleic *m*RNA în structură (informație) proteică. Pentru a putea avea loc, informația suferă un pretratament, fiind trecută printr-o conversie de complementarism (de la *n*DNA la *m*RNA). Deși în momentul de față **d.** are o definiție precisă și o schemă de principiu relativ simplă și corectă, acest proces este mult mai complex decît pare și include încă multe aspecte insuficient cunoscute, a căror rezolvare este așteptată de la biochimie și citofiziologie.

**DECOLORARE,** proces de îndepărtare sau de distrugere a substanțelor care conferă culoare unui corp. Se realizează pe cale chimică sau pe cale fizico-mecanică.

**D. pe cale chimică** se aplică îndeosebi în finisarea textilă utilizîndu-se agenți oxidanți sau reducători. Materialele textile de origine vegetală se **d.** numai cu agenți oxidanți, iar cele de origine animală cu agenți oxidanți sau cu reducători. În cursul **d.** trebuie să se evite procesele de degradare a materialului textil : micșorarea rezistenței și a alungirii la întindere, pierderea în greutate, scurtarea fibrelor și intrarea în lățime a țesăturilor. La **d.** cu agenți oxidanți se folosesc substanțe ,,cloroase'' (hipocloriți, clorură de var etc.), apă oxigenată sau persăruri (peroxizi, perborați, persulfați, mai rar permanganați), clorați, ozon. Oxigenul eliberat de agenții oxidanți distruge ireversibil substanța colorată. Excesul de agent oxidant se evită, deoarece poate afecta chiar materialul textil. Condițiile de temperatură, *p*H, concentrație și durată se stabilesc de la caz la caz.

— Substanțele cloroase, eliberează oxigenul indirect, după ce în prealabil se formează acidul hipocloros :

$$NaOCl + CO_2 + H_2O \rightarrow HOCl + NaHCO_3$$

$$CaOCl_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow HOCl + CaCO_3 + HCl$$

$$HOCl \rightarrow O + HCl$$

**D.** celulozei cu substanțe cloroase se efectuează la rece și în mediu alcalin (în mediu neutru procesul de degradare se intensifică). Ulterior, materialul se spală, se neutralizează cu HCl sau $H_2SO_4$, se tratează cu o soluție apoasă de ,,anticlor'' (de exemplu, bisulfit de sodiu) și se spală. Înainte de **d.** materialul se fierbe în soluție alcalină sub presiune.

— Persărurile şi peroxizii eliberează direct oxigenul:

$$H_2O_2 \rightarrow O + H_2O$$

**D.** cu persăruri se efectuează în mediu alcalin, la 60...90°C, adăugindu-se şi diferiţi „moderatori”, ca peroxidul de magneziu, silicat de sodiu, fosfatul sau pirofosfatul de sodiu etc. Procesul este mai simplu decît în cazul „substanţelor cloroase” şi nu mai necesită o fierbere prealabilă.

— Există şi procedee de **d.** „mixtă”, cu substanţe cloroase şi apoi cu persăruri.

— La **d.** cu agenţi reducători se folosesc hidrosulfiţii, bisulfitul de sodiu sau dioxidul de sulf în stare gazoasă sau în soluţie apoasă. Agenţii reducători transformă reversibil substanţe colorate fără a le distruge, astfel încît este posibil să reapară lent culoarea iniţială, dacă substanţele colorate în stare redusă nu sînt imediat îndepărtate printr-un tratament adecvat.

**D. pe cale fizico-mecanică** se realizează după caz prin filtrarea sau prin adsorbţia substanţei colorate. Ca agenţi adsorbanţi se utilizează îndeosebi cărbunele activ şi pămînturile decolorante (v. *Adsorbţie, Filtrare*).

*Bibl.*: Hermann, P., *Encyklopädie der textilchemischen Technologie*, Springer Verlag, Weinheim, 1930; Kind, W., *Das Bleichen der Pflanzenfasern*, Springer Verlag, Weinheim, 1932; Rath, H., *Lerbuch der Textilchemie*, Springer Verlag, Weinheim, 1952; *Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie*, vol. 8, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.

**DEDURIZAREA APEI,** ansamblu de operaţii prin care se îndepărtează parţial sau total ionii de calciu şi magneziu, care formează duritatea apei. În funcţie de comportarea în procesul de fierbere, respectiv de generarea aburului, se deosebesc: duritatea totală, $d_T$ (suma concentraţiilor de calciu şi magneziu), duritatea temporară, $d_{tp}$ (constituită din hidrogenocarbonaţii de calciu şi magneziu) şi duritatea permanentă, $dp$ (formată din restul sărurilor de calciu şi magneziu, preponderent sulfaţi şi cloruri). *Duritatea temporară* precipită, ca urmare a descompunerii termice, gradul de descompunere fiind funcţie de temperatură şi timp (fig. 1).

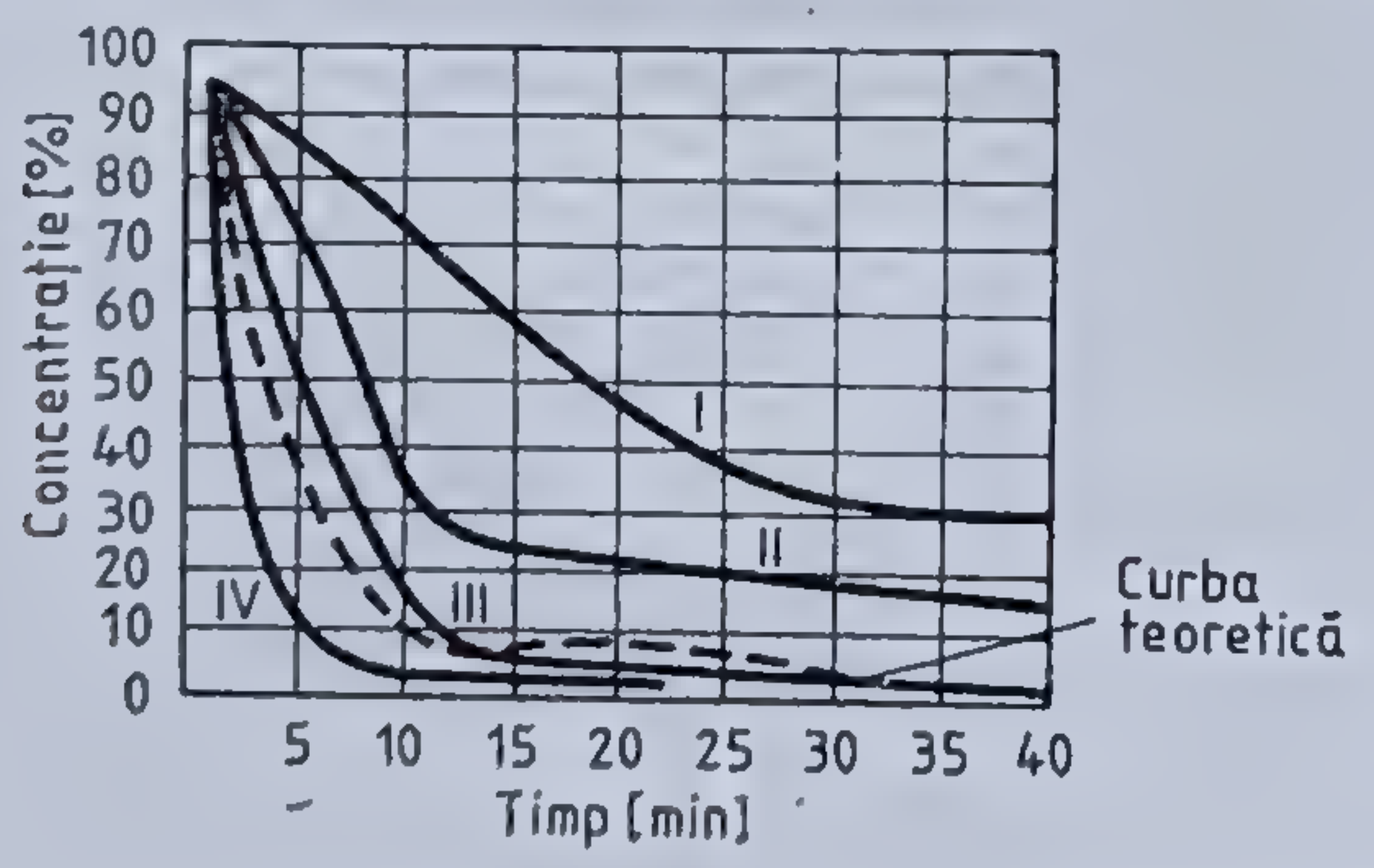


Fig. 1. Descompunerea termică a hidrogenocarbonatului de calciu:

I — 73°C; II — 90°C; III — 100°C; IV — 100°C cu fierbere violentă.

*Duritatea permanentă* precipită în cazul depăşirii solubilităţii sărurilor care o compun, în special a sulfatului de calciu, a cărui solubilitate descreşte cu creşterea temperaturii (fig. 2) şi a silicatului de calciu (fig. 3). Unitatea de măsură practică pentru duritate este gradul de duritate (v. *Apă*). **D. a.** se aplică în cadrul proceselor de tratare a apelor industriale în scopul evitării formării de depuneri pe suprafeţele de transfer de căldură ale agregatelor industriale: cazane de abur, vaporizatoare, schimbătoare de căldură etc. În unele cazuri, cerinţa pentru apa care alimentează aceste agregate este de a fi lipsită total de duritate (nedecelabilă la sensibilitatea metodei de analiză convenite). Procedeele de **d.a.** se pot grupa în: fizice, chimice şi fizico-chimice.

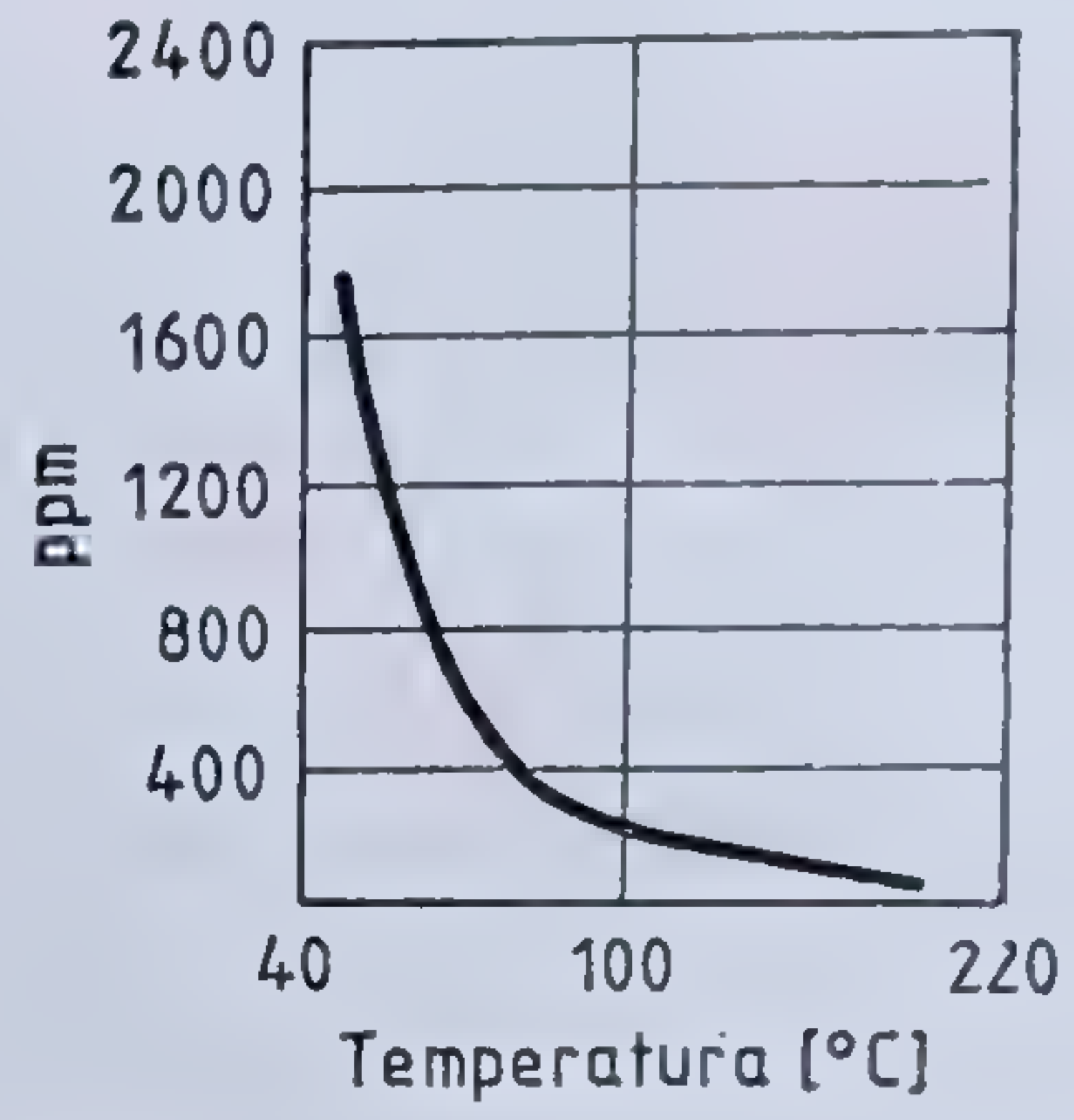


Fig. 2. Variaţia solubilităţii sulfatului de calciu în funcţie de temperatură.

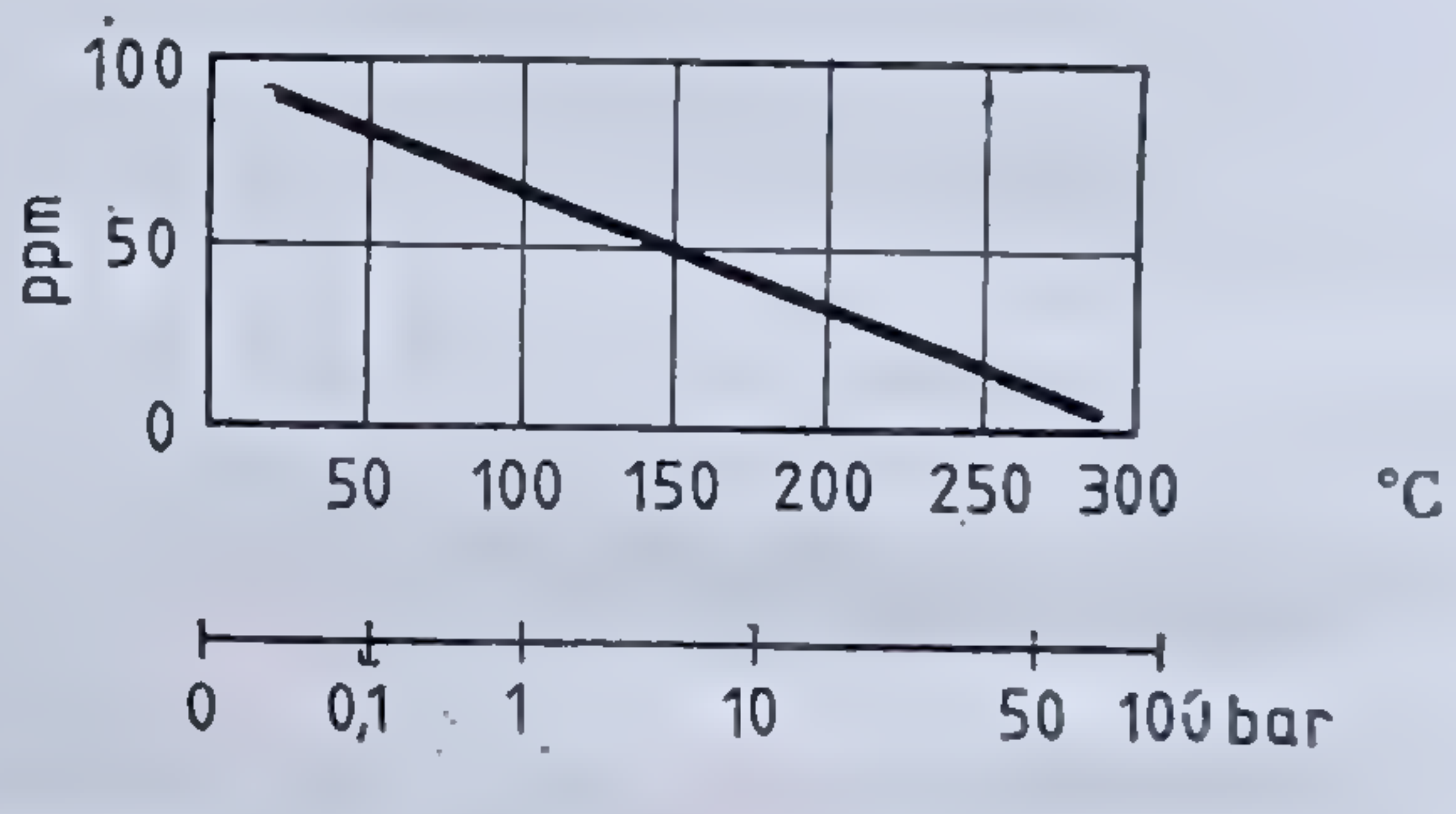


Fig. 3. Variaţia solubilităţii silicatului de calciu în funcţie de temperatură.

**Procedeul fizic pentru d.a.** se bazează pe precipitarea durităţii ca urmare a descompunerii termice a durităţii temporare. Prin acest procedeu se reduce parţial duritatea temporară, duritatea permanentă rămînînd neschimbată. Pentru eliminarea totală a durităţii se aplică metoda prin distilare (v. *Demineralizarea apei*).

**Procedeele chimice pentru d.a.** constau în îndepărtarea sărurilor de calciu şi magneziu prin precipitare cu reactivi specifici. Toate procedeele de tratare chimică vizează precipitarea sărurilor ce dau duritate apei, fie numai duritate temporară sau permanentă, fie duritate totală. În general, duritatea temporară este îndepărtată prin precipitare cu var, hidroxid de sodiu sau fosfat trisodic. Duritatea permanentă este înlăturată cu carbonat de sodiu, fosfat sau carbonat de bariu. Combinarea a doi reactivi, dintre care unul, în mod uzual, este varul, are drept scop reducerea durităţii temporare (care în general este mai mare) cu un reactiv ieftin, uşor accesibil, şi a durităţii permanente cu cel de al doilea reactiv. În vederea obţinerii unui grad avansat de **d.a.** se favorizează reacţiile prin încălzirea apei, recircularea nămolului sau utilizarea unor centri de precipitare introduşi în spaţiul de reacţie. În prezent **d.a.** prin procedee chimice, cu excepţia celui cu var, este practic abandonată.

**D.a.** *cu var*, denumită şi *decarbonatare*, constă în eliminarea din apă a ionilor $HCO_3^-$, componenţi ai durităţii temporare, prin reacţia de precipitare cu ionii $OH^-$. În acelaşi mod se elimină şi $CO_2$ liber din apă.

Reacţiile de bază sînt:

$$CO_2 + HO^- \longrightarrow HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + HO^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

Succesul decarbonatării constă în obţinerea unei durităţi carbonatice reziduale cît mai mici. Această duritate, respectiv alcalinitate *m* reziduală este dată de solubilitatea hidrogenocarbonaților, carbonaților și hidroxizilor de calciu și magneziu, solubilitate care este influențată de valoarea *p*H-ului. În fig. 4 este redată grafic variația alcalinităților *m* și *p* pentru tratarea apelor care conțin numai duritate temporară de calciu la 20°C ([Ca] > *m*). Se constată că alcalinitatea *m* este minimă la *p*H 9,8±0,2 la care parametrul $2p - m = 0$, adică întreaga cantitate de calciu se află sub formă de carbonat. Creșterea temperaturii conduce la creșterea vitezei de reacție și micșorarea viscozității apei, facilitînd prin aceasta depunerea precipitatelor. În cazul apelor cu conținut mare de hidrogenocarbonat de magneziu, precipitatele se formează lent și sînt ușoare, ceea ce îngreuiază procesul de decarbonatare. Doza de oxid de calciu se stabilește în funcție de compoziția apei :

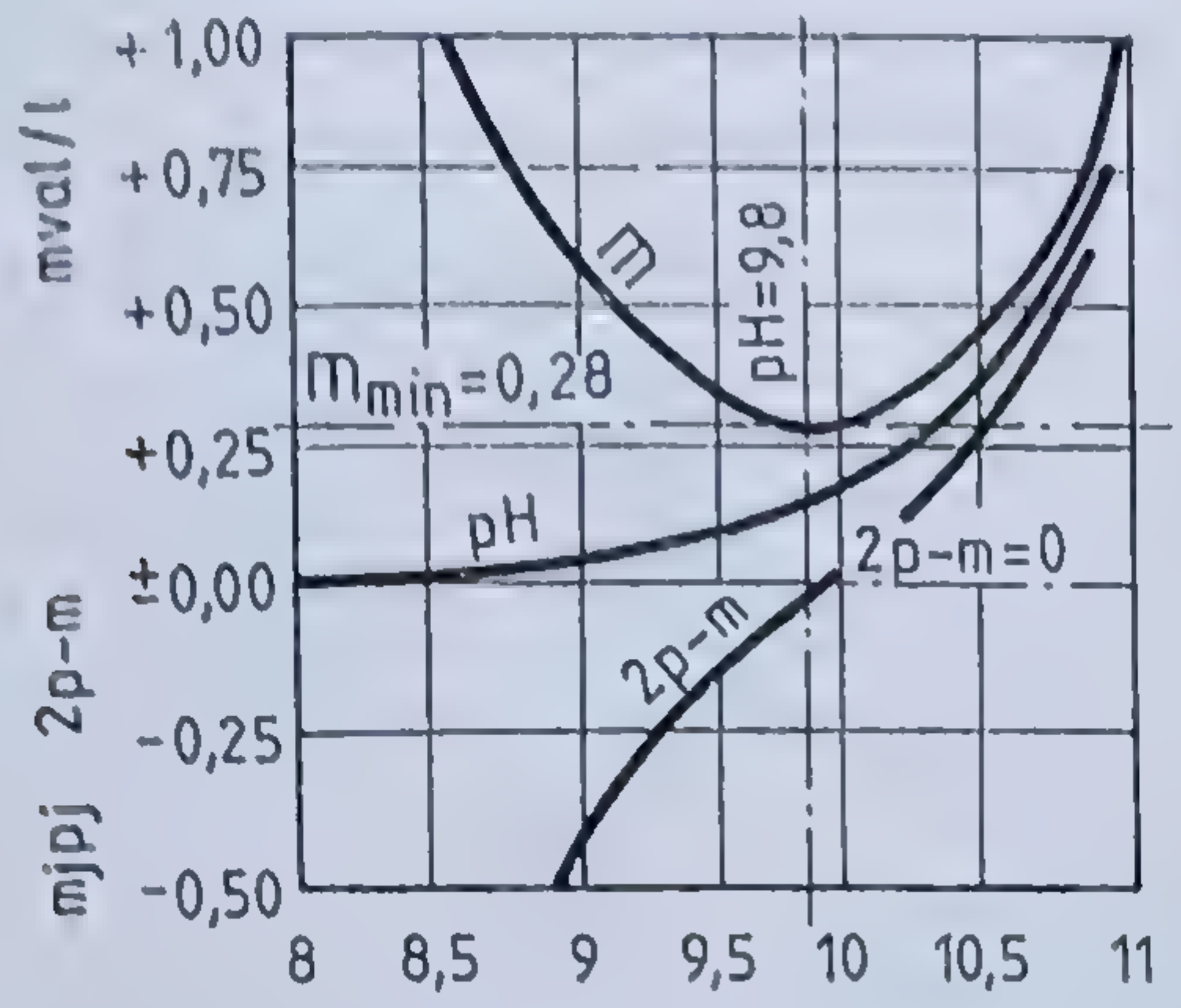


Fig. 4. Dependența alcalinităților *m* și *p* și a factorului $2p - m$ de *p*H.

— ape cu [Ca] > *m*

$$CaO = 28\ (m + CO_2^L) + 2\ldots4\ mg/dm^3$$

— ape cu [Ca] < *m* dar [Ca] + [Mg] > *m*

$$CaO = 28\ (m + CO_2^L + Mg) + 2\ldots4\ mg/dm^3$$

— ape cu [Ca] + [Mg] < *m*

$$CaO = 28\ (Ca + 2\ Mg + CO_2^L) + 2\ldots4\ mg/dm^3$$

unde *m* reprezintă alcalinitatea apei brute, mval/dm³, iar $CO_2^L$ — dioxidul de carbon liber al apei brute, mval/dm³. În ultimul caz, al apelor lipsite de duritate permanentă, o parte din hidrogenocarbonați [$m - (Ca + Mg)$] sînt legați de sodiu și eficiența decarbonatării este limitată la precipitarea hidrogenocarbonaților de calciu și parțial acelor de magneziu. Decarbonatarea poate decurge cu viteză lentă sau cu viteză rapidă în echipamente specifice, reactoare lente sau reactoare rapide. *Decarbonatarea lentă* se realizează în reactoare care comportă o cameră de reacție primară și un sistem de recirculare a nămolului de $CaCO_3$, precum și o zonă de depunere (fig. 5). Recircularea nămolului se realizează prin efectul de aspirație al ejectorului. Fluidul de antrenare este apa brută *(1)*. Apa brută și reactivii *(2)* se amestecă în difuzorul ejectorului *E*. Nămolul este recirculat de la nivelul cuvei de depunere *C*. Precipitarea se amorsează în zona superioară a ejectorului și continuă în camera secundară de reacție *A*. La ieșirea din camera secundară nămolul se depune și parțial este recirculat, iar apa limpede se ridică spre zona de decantare *B* și jgheabul de evacuare *D*. Nămolul greu *(4)*, ce nu mai poate fi recirculat cu ejectorul, se depune în cuva *C*, de unde este purjat intermitent. Evacuarea apei limpezite se face prin conducta *3*. Deoarece precipitatele obținute la decarbonatare (mai ales în cazul apelor cu magneziu puțin) sînt grele, se pot utiliza viteze de 4—6 m/h în zona de limpezire și timpi de staționare de 60—90 min. *Decarbonatarea rapidă* se realizează în aparate cu masă granulară de contact, introdusă din exterior. Principiul de funcționare a reactoarelor este asemănător cu cel al reactoarelor lente, însă constructiv diferă prin aceea că zona de reacție primară continuă fără tranziție cu cea de separație-decantare. Precipitarea $CaCO_3$, rezultat din reacția dintre oxid de calciu și hidrogenocarbonații de calciu, are loc pe granule de nisip (granulație 0,2—1,0 mm) care constituie masa de contact. Se folosește o încărcare de 20—40 l nisip pentru 1 m³ volum de reactor. Viteza ascensională este de 15—50 m/h. Particulele de nisip cu depuneri de $CaCO_3$ își măresc în timp volumul și greutatea și cad la baza reactorului, de unde sînt evacuate periodic cînd ating dimensiuni de 2—4 mm. Conicitatea reactorului este de 15—20°, volumul satisface o staționare de 10—15 min, operația realizîndu-se la presiunea de 1,5—2,5 bar. Acest tip de reactor se numește *reactor turbionar* (fig. 6). O schemă tehnologică pentru decarbonatarea rapidă a apei este prezentată în fig. 7.

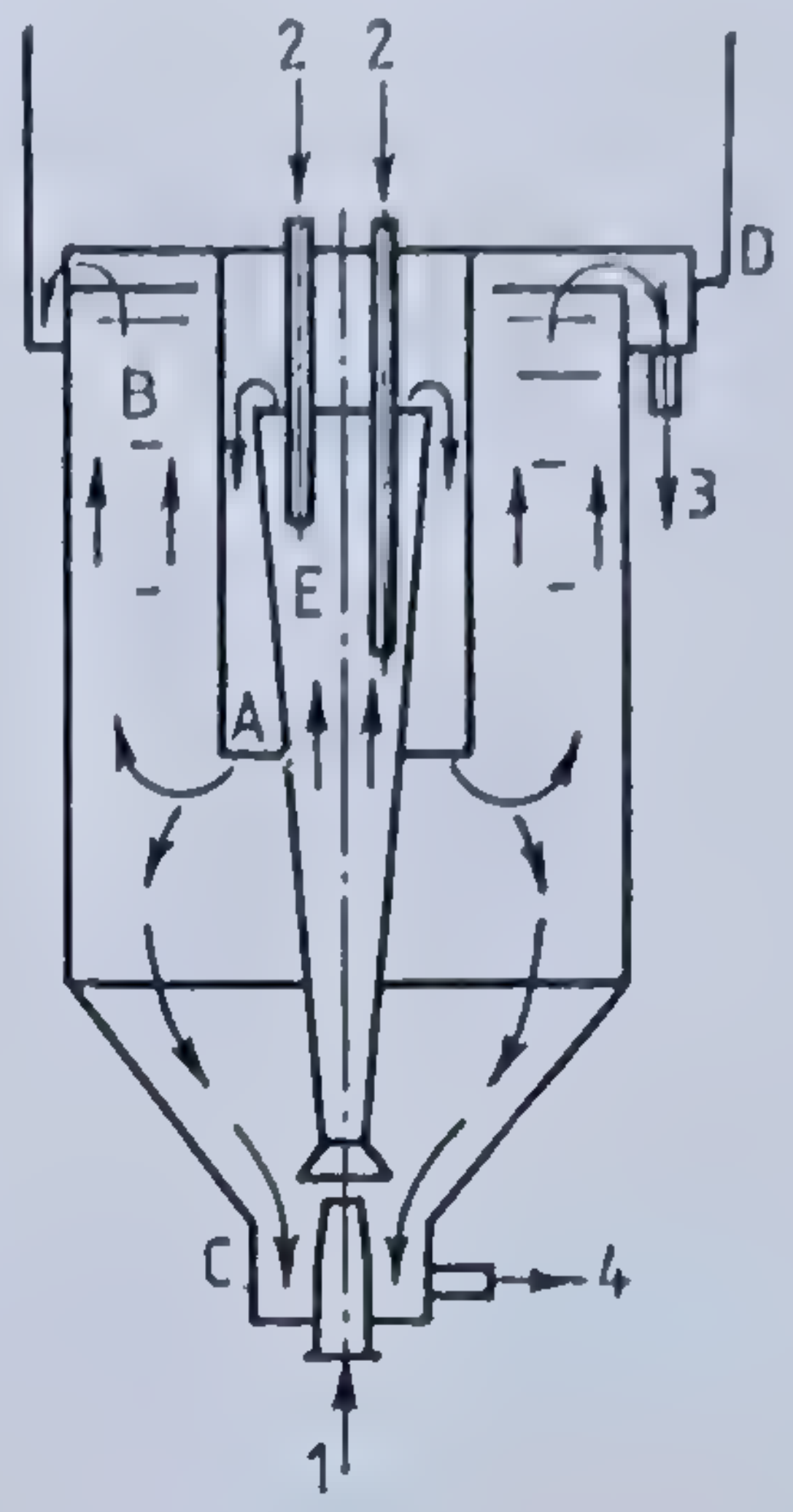


Fig. 5. Reactor cu recircularea nămolului.

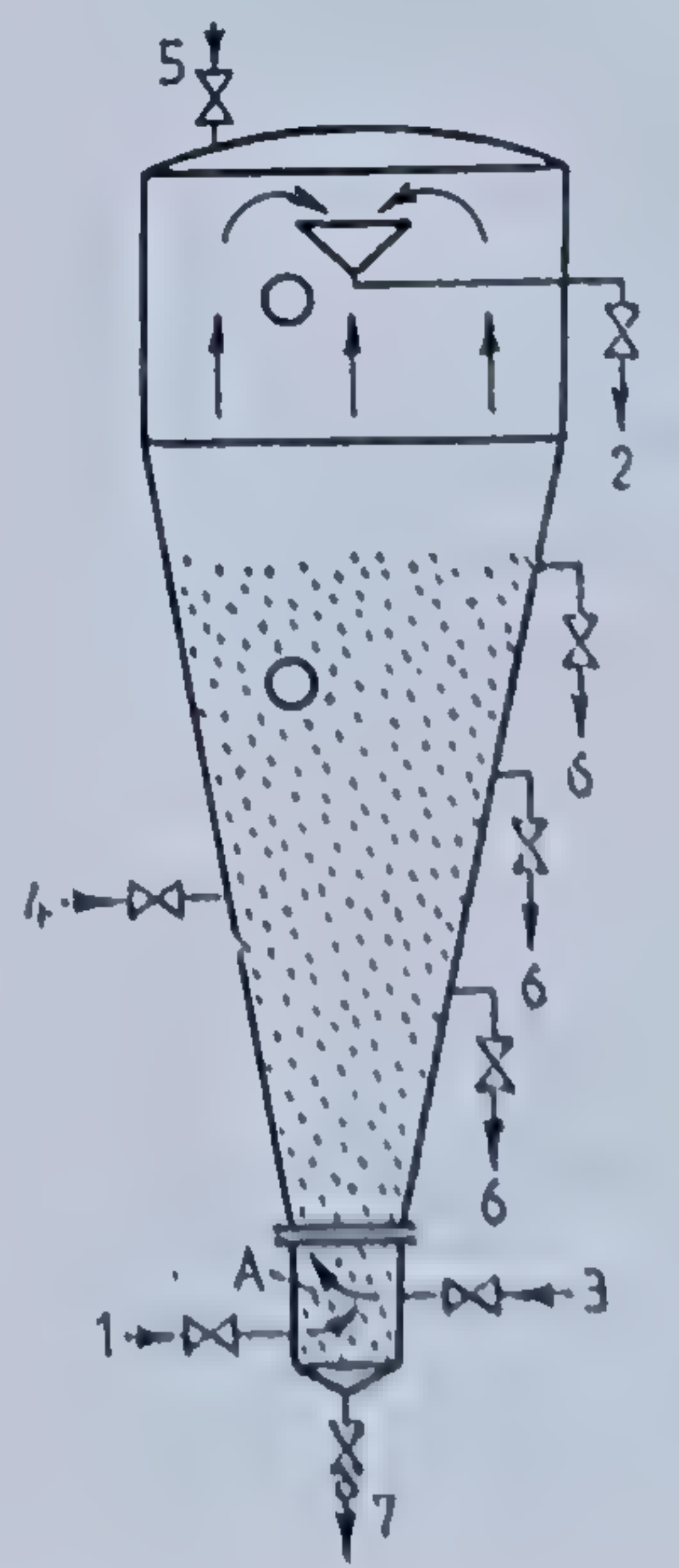


Fig. 6. Reactor turbionar: *A* — camera de amestec; *B* — zona de reacție și precipitare; *C* — zona de limpezire; *1* — intrarea apei brute; *2* — ieșirea apei decarbonatate; *3* — lapte de var; *4* — masă de contact; *5* — aerisire; *6* — probe; *7* — purjă.

Ca efect al tratării cu var se obţine precipitarea sărurilor ce dau duritate temporară, respectiv a alcalinităţii, $m$, a cărei valoare remanentă, $m_{at}$, în apa tratată poate fi determinată cu relaţiile:

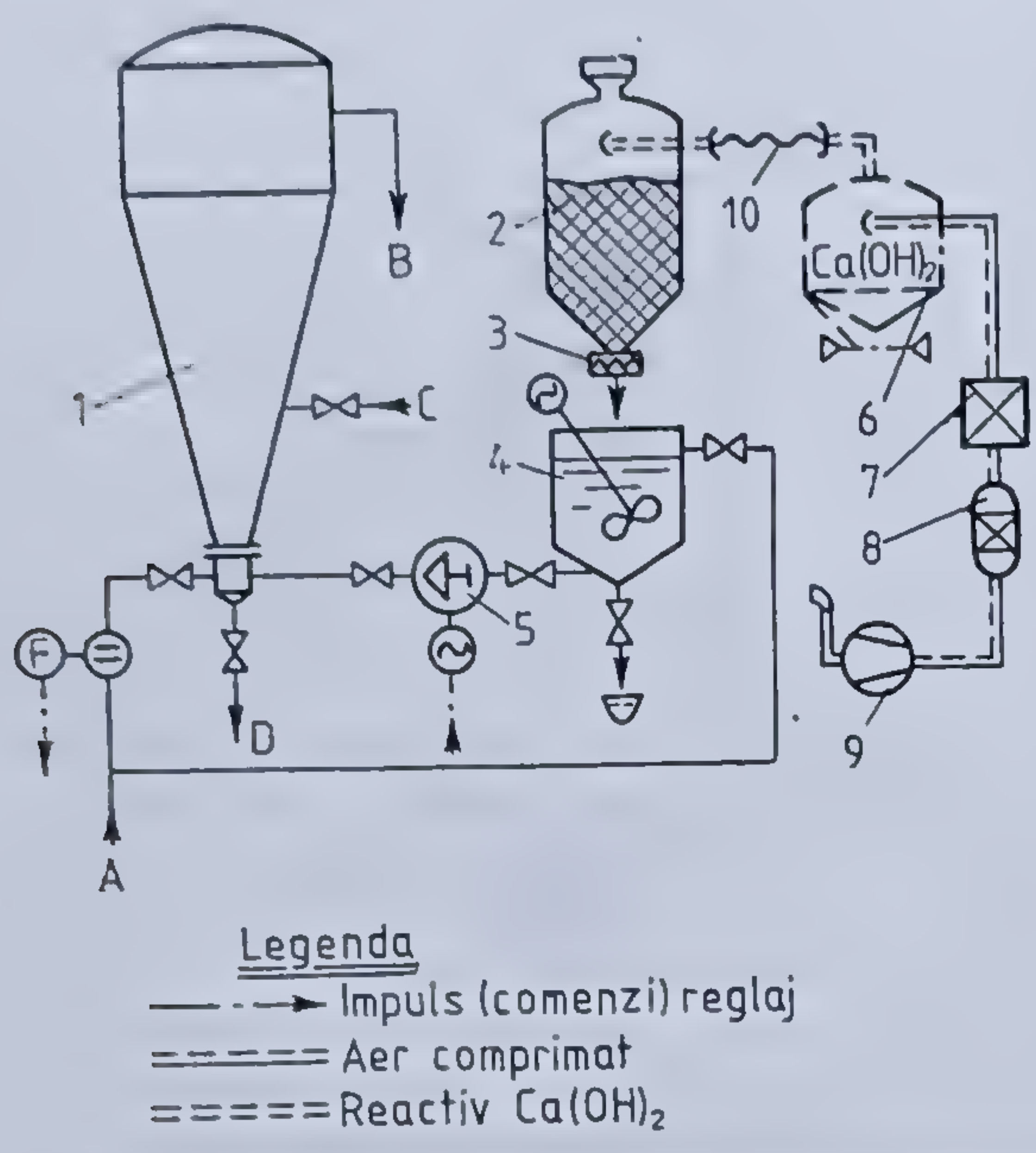


Fig. 7. Schema tehnologică a unei instalaţii de decarbonatare: *A* — apă brută; *B* — apă decarbonatată; *C* — masă de contact; *D* — purjă; *F* — debitmetru; *1* — reactor turbionar; *2* — siloz pentru var praf; *3* — dispozitiv de descărcare a prafului de var; *4* — vas pentru laptele de var; *5* — pompă dozatoare; *6* — recipient; *8* — dezuleiere; *9* — compresor.

— pentru ape cu $[Ca] > m$:
$m_{at} = 0{,}8 \pm 0{,}2$ mval/dm³
— pentru $[Ca] < m$, dar $[Ca] + [Mg] > m$
$m_{at} = 0{,}6 + 0{,}5\,(m_{ab} - Ca_{ab})$ mval/dm³

în care $m_{ab}$ este alcalinitatea $m$ a apei brute şi $Ca_{ab}$ conţinutul în ioni de calciu al apei brute.

**D. a.** *cu NaOH.* Reacţiile care au loc la **d.a.** cu NaOH sînt următoarele:

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,NaOH \rightarrow CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 2\,NaOH \rightarrow MgCO_3 + Na_2CO_3 + 2\,H_2O$$

$$MgCO_3 + 2\,NaOH \rightarrow Mg\,(OH)_2 + Na_2CO_3$$

$$MgCl_2 + 2\,NaOH \rightarrow Mg\,(OH)_2 + 2\,NaCl$$

$$MgSO_4 + 2\,NaOH \rightarrow Mg\,(OH)_2 + Na_2SO_4$$

Din primele două reacţii rezultă $Na_2CO_3$ care reacţionează cu duritatea permanentă de Ca:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,NaCl$$

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

Calculul necesarului de NaOH se face pe baza datelor analizei apei.

**D. a.** *cu $Na_3PO_4$.* Fosfatul de sodiu reacţionează atît cu sărurile ce dau duritate temporară, cît şi cu cele ce produc duritatea permanentă, conform reacţiilor:

$$3\,Ca\,(HCO_3)_2 + 2\,Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 +$$
$$+ 3Na_2CO_3 + 3\,H_2O + 3\,CO_3$$

$$3\,Mg(HCO_3)_2 + 2\,Na_3PO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + 3\,Na_2CO_3 +$$
$$+ 3\,H_2O + 3\,CO_2$$

$$3\,CaCl_2 + 2\,Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 6\,NaCl$$

$$3\,CaSO_4 + 2\,Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3\,Na_2SO_4$$

$$3\,MgCl_2 + 2\,Na_3PO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + 6\,NaCl$$

$$3\,MgSO_4 + 2\,Na_3PO_4 = Mg_3(PO_4)_2 + 3\,Na_2SO_4$$

$Na_3PO_4$ fiind un reactiv relativ scump s-au pus la punct metode de reducere a consumurilor:
— dedurizarea preliminară printr-unul din procedeele cunoscute, urmată de dedurizarea cu $Na_3PO_4$ pînă la 0° *d*;
— în cazul apelor cu $d_t$, apa dedurizată conţine $Na_3PO_4$, $Na_2CO_3$, care, în condiţiile de temperatură şi presiune din agregatele industriale, hidrolizează cu formare de NaOH, apa de retur putînd fi utilizată pentru o dedurizare preliminară prin amestecare cu apa brută. Tratarea cu reactivi în scopul dedurizării chimice se poate face atît în afara, cît şi în interiorul cazanelor (cu excepţia tratării cu var). În interiorul cazanului, tratarea se realizează prin adăugarea reactivilor în apa de alimentare. Reacţiile de precipitare au loc în interiorul cazanului, precipitatul, sub formă de nămol, fiind eliminat periodic prin purjare.

**D.a.** *cu schimbători de ioni* este astăzi metoda cea mai larg aplicată prezentînd avantaje tehnico-economice evidente faţă de celelalte metode. Apa, care urmează să fie tratată cu schimbători de ioni, trebuie să fie limpede, lipsită de suspensii. Procesul de schimb ionic în **d.a.** reprezintă schimbul de cationi durogeni conţinuţi în apă cu cationi din substanţa insolubilă. numită schimbător de cationi sau cationit, cu care apa vine în contact. Cationul cedat de cationit soluţiei în locul cationilor reţinuţi din apă se numeşte cation de schimb. Cationiţii folosiţi în practică pot conţine diferiţi cationi de schimb. În practica **d.a.** au importanţă numai doi cationi de schimb: $Na^+$ şi $H^+$. *Procesul de schimb $Na^-$ cationic* are loc cînd se trece apa dură peste un pat de cationit, cationii de sodiu fiind înlocuiţi în schimbător de cationii de calciu şi de magneziu:

$$Ca^{2+} + 2\,Na^+R \rightarrow Ca^{2+}R_2 + 2\,Na^+$$

$$Mg^{2+} + 2\,Na^+R \rightarrow Mg^{2+}R_2 + 2\,Na^+$$

unde $Na^+R$ reprezintă cationitul în forma sodiu. În urma procesului numai compoziţia cationică a apei se schimbă, anionii $HCO_3^-$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ se regăsesc în apa tratată în aceeaşi compoziţie. Duritatea reziduală a apei tratate exprimată în CaO este de 10 — 15 µval/dm³ şi mai puţin (1µ val = $= 28 \cdot 10^{-3}$ mg). După ce toţi cationii de sodiu au fost înlocuiţi cu cationii de calciu şi magneziu, cationitul este epuizat. Cantitatea de ioni de calciu şi magneziu reţinuţi în cadrul unui ciclu de funcţionare pînă la $d_T \leqslant 0{,}05$ mval/dm³ reprezintă capacitatea utilă de schimb şi se măsoară în val/m³ schimbător. Restaurarea capacităţii operative a cationitului are loc prin îndepărtarea ionilor de calciu şi magneziu şi reintroducerea ionilor de sodiu în cationit, proces cunoscut ca regenerare. Regenerarea se efectuează prin trecerea unei soluţii de NaCl peste patul de cationit epuizat. Procesul de regenerare poate fi reprezentat prin ecuaţiile:

$$CaR_2 + 2\,ns\,NaCl \rightarrow 2\,NaR + CaCl_2 + 2(ns - 1)\,NaCl$$

$$MgR_2 + 2\,ns\,NaCl \rightarrow 2\,NaR + MgCl_2 + 2\,(ns - 1)\,NaCl$$

în care *ns* reprezintă numărul val (echivalent gram) de NaCl/val de cationi înlocuiţi. Stoechiometric, *ns* trebuie să fie egal cu 1 (adică 58,5 g NaCl/val cationi înlocuiţi). Valoarea uzuală a lui *ns* se află în domeniul 2,5—3,5. Urmează că (*ns* — 1) val de regenerat reprezintă cantitatea în exces reziduală. Cationitul folosit în acest proces este un produs sintetic format dintr-o matrice polistiren-divinil-benzen, pe care sînt grefate grupele active $SO_3^-$. Acest tip de cationit se numește cationit puternic acid. Schema de principiu a procesului, denumit și *dedurizare prin schimb neutru*, este prezentată în fig. 8.

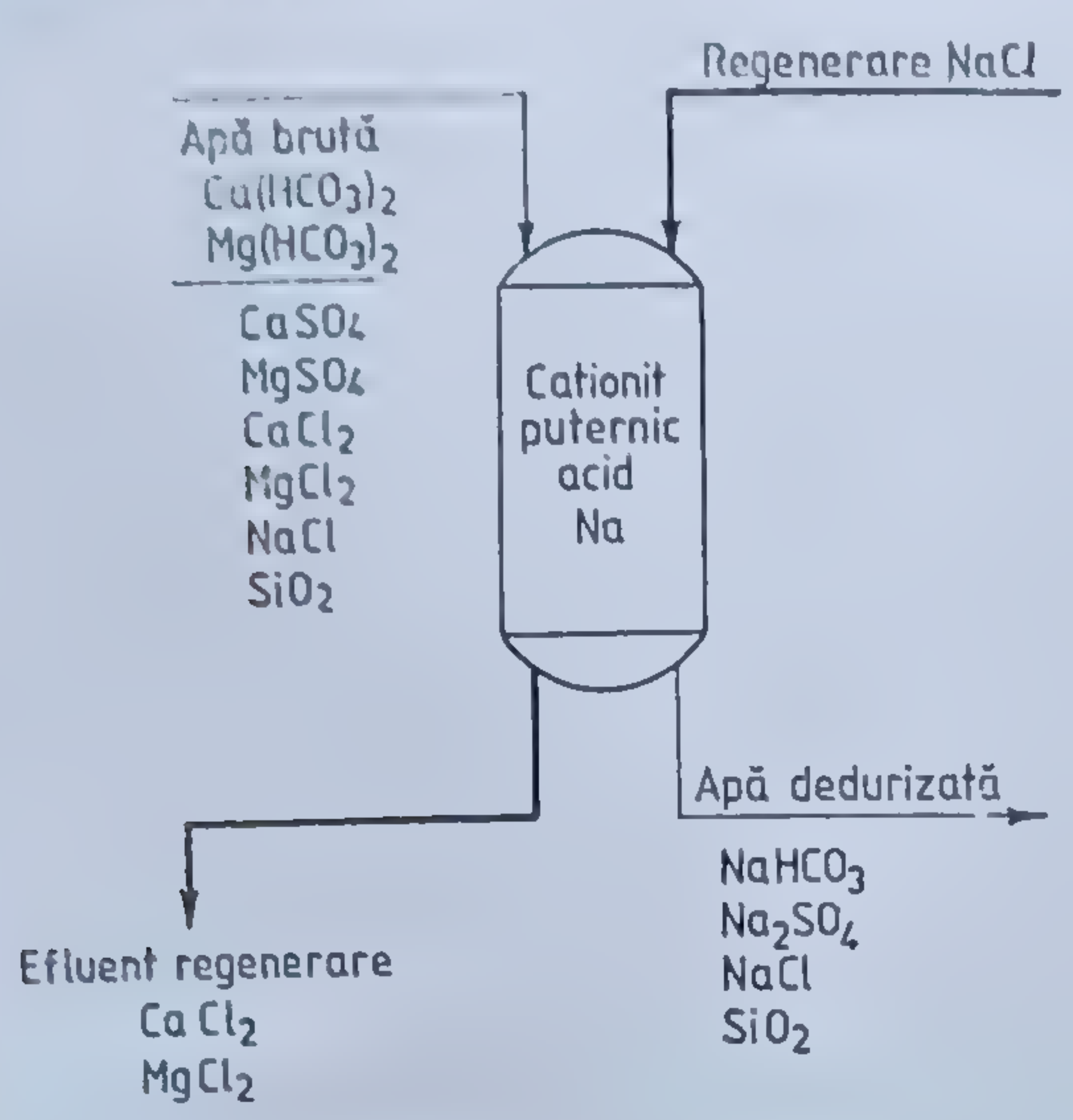


Fig. 8. Dedurizare Na-cationică.

*Procesul de dedurizare H-cationică* are loc prin schimbul între ionii de calciu și magneziu și ionul hidrogen al cationitului. În acest proces se folosește un cationit slab acid, avînd drept grupă activă radicalul carboxilic —COOH, grefată de obicei pe o rășină metacrilică. Cationitul slab acid preia din apă numai cationii de calciu și magneziu legați de anionul $HCO_3^-$:

$$Ca^{2+} + 2\ HR \rightarrow CaR_2 + 2\ H^+$$

$$Mg^{2+} + 2\ HR \rightarrow MgR_2 + 2\ H^+$$

Din proces rezultă și $CO_2$, care se elimină din apă prin aerare în turnuri cu umplutură. Apa tratată în acest fel are o alcalinitate reziduală de cca 0,5 mval/dm³ și o duritate reziduală, *dr*:

$$dr = dp + 0{,}5 = d_T - (d_{tp} - 0{,}5),\ \text{mval/dm}^3$$

Regenerarea se face cu o soluție de acid, de obicei acid clorhidric, de concentrație 2 %, conform ecuațiilor:

$$CaR_2 + 2\ na HCl \rightarrow 2\ HR + 2\ (na-1)\ HCl + CaCl_2$$

$$MgR_2 + 2\ na HCl \rightarrow 2\ HR + 2\ (na-1)\ HCl + MgCl_2$$

În practică *na* este 1,1—1,5, adică 40—55 g HCl/dm³. Schematic, procesul este reprezentat în fig. 9, constituind în același timp și o demineralizare parțială. De remarcat că și cationiții puternic acizi pot fi utilizați în dedurizare H—cationică. În acest caz în efluentul rezultat apar HCl și $H_2SO_4$. Procesul de d.a. într-o instalație cationică este prezentat în fig. 10. Punctul *D* reprezintă duritatea în apa inițială. S-a luat un anumit timp pentru a dedurіza un volum dat de apă. Procesul de d.a. este pornit cînd apa tratată vine în contact cu cationitul și se termină în patul filtrant. Stratul de cationit din patul filtrant în care dedurizarea începe și se completează se numește strat de lucru; înălțimea sa depinde de mai mulți factori. În cursul operației, stratul superior începe să se epuizeze și nu mai poate participa la proces. Apa este dedurizată apoi în stratul proaspăt de dedesubt, în acest fel zona de dedurizare deplasîndu-se gradat spre în jos. După un timp de lucru, se formează trei zone în stratul de cationit și anume: zona de lucru (*c—d—f—e*); zona epuizată (*a—b—c—d*) și zona proaspătă (*e—f—h—g*). Filtrul de dedurizare este pus în funcțiune la cea mai mică duritate a efluentului (punctul *A*), care rămîne practic constantă pînă cînd limita inferioară a stratului de lucru (*e—f*) coincide cu baza stratului de cationit (*g—h*). În momentul coincidenței, punctul *B*,

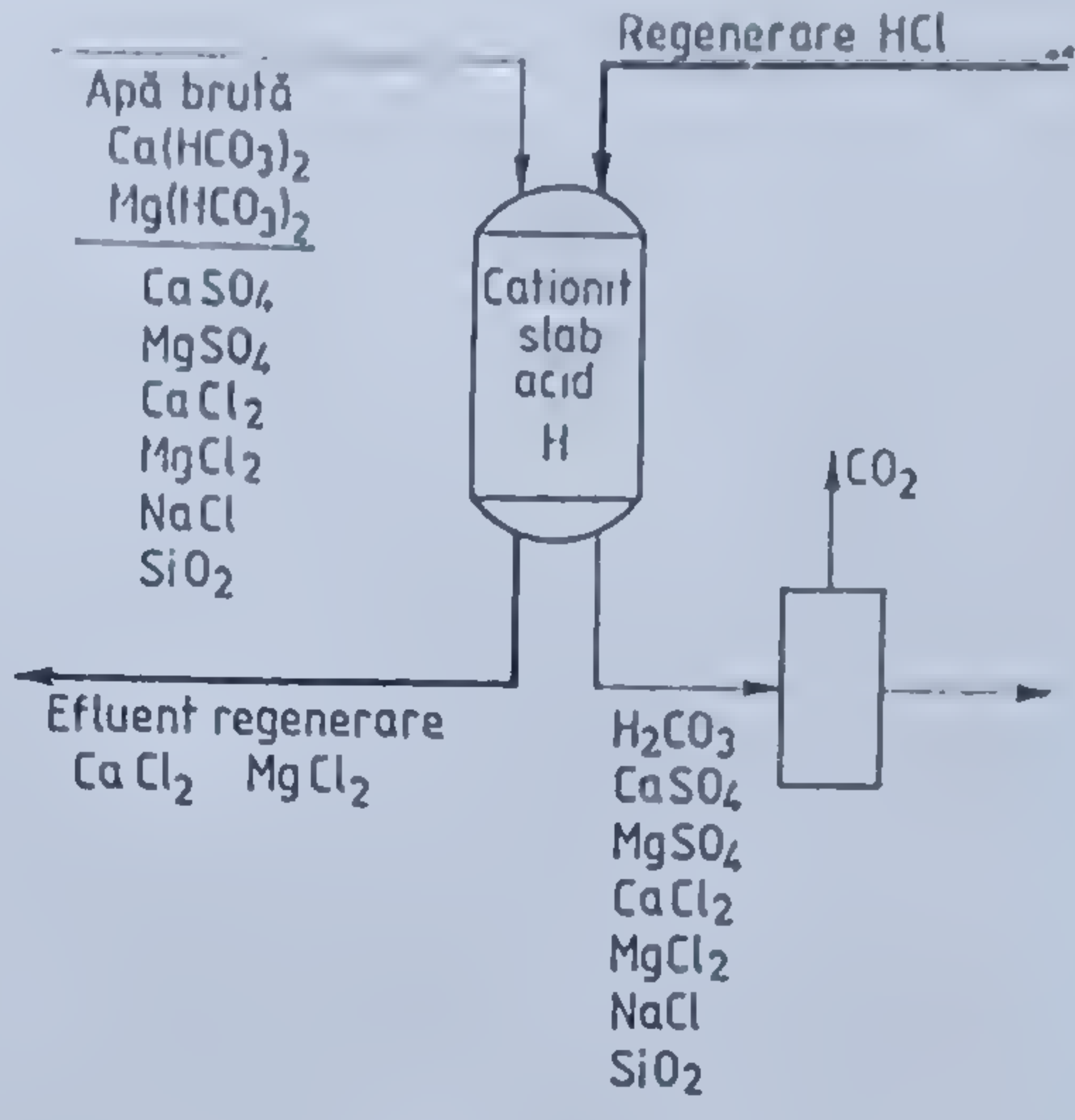


Fig. 9. Dedurizarea H-cationică.

cationii durității străpung stratul și ajung în apa tratată și apoi cresc treptat pînă la valoarea inițială, punctul *E*. Aceasta este o indicație a epuizării complete a cationitului.

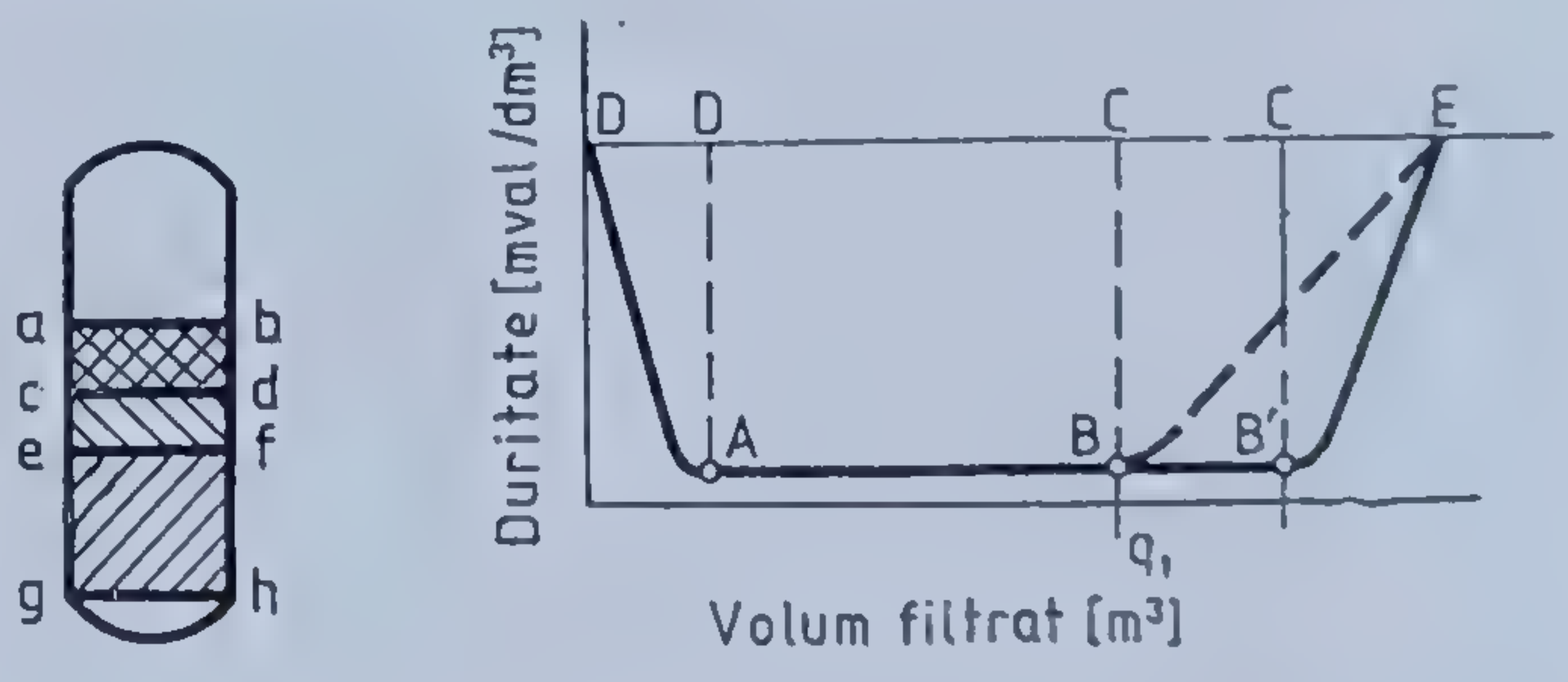


Fig. 10. Tratarea apei într-o instalație de dedurizare cu schimbători de ioni.

Deoarece rolul filtrului este d.a. acesta se scoate din serviciu la punctul *B*, înainte ca duritatea să crească în apa filtrată la valori neadmise. Aria *ABCD* (fig. 10), notată cu ε, este echivalentă cu numărul de cationi reținuți în masa cationică și se referă la capacitatea de schimb operativă a cationitului din filtru.

Se poate scrie:

$$\varepsilon = d_T Q(\text{val}) \tag{1}$$

pe de altă parte:

$$\varepsilon = eV \tag{2}$$

de unde

$$\varepsilon = ehf \tag{3}$$

și

$$e = \frac{d_T Q}{hf} \tag{4}$$

în care: $d_T$ reprezintă duritatea totală a apei de tratat, val/m³ apă; *Q* — cantitatea de apă tratată, m³; *e* — capacitatea utilă de schimb, val/m³ rășină; *h* — înălțimea stratului de cationit în filtru, m; *f* — aria secțiunii filtrului, m²; V — volumul de cationit în filtru, m³.

Notînd debitul de apă ce trece prin filtru cu $D$ (m$^3$/h) și cu $\tau$ timpul de epuizare (h), se obține :

$$Q = Df\tau = \frac{chf}{d_T}\ \text{(m)}$$

Intervalul între două regenerări, $\tau$, este de 12—36 h. Aria $BCE$ caracterizează capacitatea de schimb a zonei neutilizate din patul de cationit, care este minimă cînd are un profil dreptunghic. În practică, datorită unei serii de factori, zona de operare este limitată de suprafețe curbe. În acest caz străpungerea cu ioni ai durității are loc mai devreme decît timpul preliminat (punctul B) și aria corespunzînd capacității utile descrește devenind $AB'C'D'$ prin creșterea suprafeței reziduale $B'EC'$ (fig. 10).

*Bibl.* : Ionescu, T. D., *Schimbători de ioni*, București, Ed. Tehnică, 1964 ; *Tratarea apei și a aburului în instalațiile termoenergetice*, Ed. Tehnică, 1967 ; Weber, W. I., *Physicochemical processes for water quality control*, New York, Wiley-Interscience, 1971 ; *Livre du l'eau*, vol. I, Liège, Ed. Cebedoc Herstal, 1978 ; Negulescu, L., Fodor, C., *Tratarea apei și regimul chimic în centrale electrice*, I. P.B., 1980 ; Cocheci, V., și colab., *Bazele tehnologiei chimice*, Institutul Politehnic ,,Traian Vuia'' Timișoara ; *Exploatarea cazanelor din centralele termice industriale*, București, Ed. Tehnică, 1984 ; Belekonova, A. F., *Vodno-kimiceskie rejimî teplovîh electrostanții*, Moskva, Energoatomizdat, 1985.

**DEELECTRONARE** v. **OXIDARE ANODICĂ**

**DEETANARE (DEETANIZARE)**, operație de eliminare a etanului ca produs de vîrf din diverse materii prime : gaze de rafinărie, gaze și gazolină de schelă etc. Separarea are loc între etan (componentul cheie ușor) și propan (componentul cheie greu—v. *Demetanare*, tabelul 1, cazul *2* și fig. 1, coloana *2*). În cazul gazelor de rafinărie care conțin și hidrocarburi nesaturate (etenă și propenă), **d.** implică de fapt separarea fracției etenă-etan, componentul cheie greu fiind de data aceasta propena. **D.** se realizează fie prin fracționare directă (v. *Demetanare*, fig. 1 și 2), fie prin absorbție-desorbție (v. *Demetanare*, fig. 3, coloana *2*), cînd, în final, pe la vîrful coloanei *3*, se obține fracția $C_{3+}$. În cazul coloanelor de **d.** alimentate cu materii prime care nu conțin nesaturate (gazolină de schelă), produsul de vîrf al acestora va fi constituit practic din etan. Întrucît temperatura critică a etanului este 32°C, înseamnă că este posibil să se obțină reflux prin condensarea parțială sau totală a vaporilor de vîrf cu apă de puț, menținînd în vasul de reflux o temperatură de 25°C și o presiune de 40 bar. De regulă, operația de **d.** se realizează la o presiune mai mică (cca 32—36 bar) și, în acest caz, pentru creșterea temperaturii critice a amestecului de la vîrf în vederea condensării, se lasă o anumită cantitate de propan în vîrful coloanei întrucît acesta are o temperatură critică mult mai mare (97°C). Dacă materia primă conține și nesaturate (cazul gazelor de piroliză), operația de **d.** constă în eliminarea pe la vîrful coloanei a fracției etenă-etan. Întrucît etena este mai volatilă decît etanul, iar temperatura ei critică este mai mică (+9,9°C), înseamnă că, în acest caz, condensarea trebuie să se facă la temperaturi mai scăzute. Cum însă coloana de **d.** este integrată în schema de separare a gazelor de piroliză, bazată pe un circuit complex de refrigerație, **d.** se face la temperaturi scăzute, dar regimul de temperaturi și presiuni variază cu poziția fazei de **d.** în schema generală de separare. Astfel, în cazul schemei cu faza de **d.** în față, $P = 26-30$ bar, temperatura la vîrf $t_v = -50...-35$°C și temperatura la bază $t_b = -10...-5$°C, iar în cazul schemei cu faza de demetanare în față, $t_v = -5...-10$°C și $t_b = 70...80$°C. În ceea ce privește separarea propriu-zisă, aceasta este relativ ușoară (volatilitate relativă medie $\alpha_m = 2{,}7$ față de propenă și 3,1 față de propan), necesitînd cca 30 de talere practice și rații de reflux $R = 1-2$. V. *Demetanare*, *Fracționare*

**DEFECT**, abatere de la starea ideală sau normală determinată de reguli și legi demonstrate sau de la referințe idealizate. În chimie sînt utilizate noțiunile de **d.** de masă (v. *Defect de masă*), **d.** de rețea și **d.** al corpului solid. **D.** *de rețea* provine din faptul că în rețelele cristaline (v. și *Rețea*) particulele nu sînt niciodată orientate perfect, în cristale ideale. Cele mai perfecte cristale au la temperatura camerei în jur de $10^{16}$ defecte/cm$^3$. **D.** de rețea sînt stoechiometrice provenite din cauze termice, deoarece numai la temperaturi foarte joase, apropiate de zero absolut, particulele constituente ale rețelei tind să ocupe pozițiile ideale și nestoechiometrice, cînd raportul dintre elementele constituente ale moleculelor cristalului se abat de la compoziția stoechiometrică. **D.** de rețea stoechiometrice sînt de tip Schottky, cînd în rețeaua ionică apar goluri ca urmare a deplasării unor anioni și cationi din pozițiile normale, și de tip Frenckel, cînd în poziții interstițiale din rețea apar ioni deplasați termic din pozițiile lor normale. **D.** de rețea nestoechiometrice apar în procesele de preparare a substanței și cristalelor și se manifestă prin goluri în rețeaua cationilor, goluri în rețeaua anionilor sau prin apariția de anioni și cationi în interstițiile rețelei. Din cauze termice, în aceste cristale apar și **d.** de tip Schottky și Frenckel. În toate cazurile rețeaua cristalină rămîne neutră din punct de vedere electric, în cazul **d.** nestoechiometrice neutralizarea făcîndu-se prin înglobarea de electroni și prin existența unor cationi cu stări diferite de valență. **D.** de rețea nestoechiometrice pot să apară și în combinații în care elementele au o singură stare de valență, prin îndepărtarea unor anioni din pozițiile lor și ocuparea acestor poziții cu electroni, care se comportă ca și cum ar fi captați într-o cavitate. Prin absorbție de energie ei trec în stări excitate, devenind centri de culoare, denumite centre *F*. **D.** *corpului solid* provin din impuritățile introduse în rețea. În cazul semiconductorilor (v. și *Semiconductor*) aceste **d.** se creează în mod controlat. Ca urmare a prezenței **d.** în rețelele cristaline ale solidelor și sub influența energiei termice sau luminoase care determină deplasarea lor în rețea, solidele cristaline devin semi-, respectiv fotoconductoare. Ca urmare a acțiunii unor forțe mecanice exterioare sau în cursul preparării, pot să apară **d.** ale unor secțiuni întregi ale rețelei cristaline, care nu manifestă proprietățile de conductibilitate electrică ale **d.** de puncte, stoechiometrice și nestoechiometrice.

**DEFECT DE MASĂ**, diferența dintre masa exactă a nucleului (masa reală) și numărul de masă $A$ (masa calculată din suma maselor nucleonilor). Conform modelului protono-neutronic, un nucleu este alcătuit din $A$ nucleoni din care $Z$ sînt protoni și $(A-Z)$ sînt neutroni. Nucleul unei specii atomice M se notează prin simbolul $M_Z^A$, de exemplu $^4_2$He, $^{16}_8$O etc. Nucleonii sînt menținuți în nucleu (legați între ei) prin energia de legătură, care se definește prin lucrul mecanic $Q$ ce ar trebui cheltuit pentru a desface nucleul în nucleoni liberi, în stare de repaus. Conform principiului conservării energiei, energia de legătură din nucleu $-Q$ trebuie să fie egală cu energia $+Q$, eliberată la formarea nucleului din nucleoni în repaus, adică, energia de legătură $E_l$ a nucleonilor care ar putea ieși din nucleu este dată de suma maselor nucleonilor din starea finală minus masa nucleului inițial :

$$E_l = \Sigma M_f - M_i \qquad (1)$$

Astfel, energia de legătură se poate defini ca fiind valoarea absolută a diferenței maselor din relația (1) și deci $\Delta E = |Q|$. Ținînd seama de relația lui Einstein dintre masă și energie, $E = mc^2$, variația de masă corespunzătoare variației de energie la formarea unui nucleu se poate exprima prin relația :

$$\Delta m = \frac{E}{c^2} \qquad (2)$$

Continuînd acest raționament, conform relației (1) **d. de m.** (aici cuvîntul „defect" are sensul de „lipsă de masă"), pentru un nucleu de masă $M$, format din $A$ nucleoni, din care $Z$ protoni și $(A - Z)$ neutroni, fiecare avînd masa $m_p$ și, respectiv, $m_n$, se exprimă prin relația :

$$\Delta m = Z\, m_p + (A - Z)\, m_n - M \tag{3}$$

Combinînd relațiile (2) și (3) se obține :

$$|Q| = \Delta E = c^2 \Delta m = c^2 \{Zm_p + (A - Z)m_n - M\} \tag{4}$$

Folosind aceste relații s-a calculat energia de legătură a nucleului de He găsind că $\Delta m$ este egal cu $5{,}01 \cdot 10^{-26}$ g, iar $E = 28{,}18$ MeV.

În aceste calcule s-au folosit valorile :

$$m_p = 1{,}6726 \cdot 10^{-24}\ \text{g} \qquad M = 6{,}6447 \cdot 10^{-24}\ \text{g}$$

$$m_n = 1{,}6748 \cdot 10^{-24}\ \text{g} \qquad Z = 2$$

$$c^2 = 9 \cdot 10^{20} \qquad (A - Z) = 2$$

$$1\ \text{MeV} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{ergi}$$

Din aceste valori se observă că unui **d. de m.**, $\Delta m$, egal cu o unitate de masă atomică îi corespunde o degajare de energie egală cu 931,7 MeV. Efectuînd calcule pentru $\Delta m$ la toate elementele din tabelul periodic s-a constatat că acesta variază în modul următor : are valori pozitive pînă la numărul de masă $A \simeq 20$, devine negativ între $A = 20$ și $A \simeq 180$, după care din nou devine pozitiv. Ordinul de mărime al **d.de m.** este de $10^{-3}$ unități de masă. Pentru calculul energiei de legătură se mai apelează și la noțiunea de „factor de împachetare" sau „fracțiune de îngrămădire" a nucleonilor în nucleul atomic exprimat în unitate de masă :

$$f = \frac{M(A, Z) - A}{A} \tag{5}$$

Pentru nucleul de ${}^{1}_{1}\text{H}$, $f = 0{,}008131$ ; pentru ${}^{4}_{2}\text{He}$, $f = 0{,}0039$ etc. Înmulțind $f$ cu 931,7 MeV se obține valoarea energiei de legătură *pro nucleon*.

**DEFECTOSCOPIE**, ansamblu de procedee folosite pentru examinarea, prin metodele încercărilor nedistructive, a materialelor, îmbinărilor sudate, componentelor unor utilaje și pieselor, în vederea descoperirii defectelor reprezentate de discontinuități neadmise. Se consideră *defecte*, discontinuitățile care au dimensiuni sau densități situate peste limita admisă. Densitatea discontinuităților este reprezentată, în cazul **d.** de suprafață, de numărul de discontinuități pe unitatea de suprafață, iar în cazul celorlalte tipuri de **d.**, de numărul de discontinuități pe unitatea de volum. Limita de admisibilitate, peste care discontinuitățile se consideră ca defecte, se stabilește de către specialiști și proiectanți, în funcție de tipul de material din care se confecționează piesa sau utilajul, de scopul pentru care este realizat produsul, de sarcinile la care va fi supus în exploatare și de mediul în care va funcționa sau cu care va veni în contact. Discontinuitățile pot fi : pori, fisuri, retasuri, sufluri, goluri, segregații, incluziuni sau neaderențe. În cadrul **d.** se utilizează frecvent noțiunile : examinări nedistructive, încercări nedistructive și inspecții nedistructive. Deoarece, în lucrările din literatura de specialitate în domeniul **d.** se întîlnește cel mai des noțiunea *încercări nedistructive*, cunoașterea formelor sub care apare aceasta, în limbi de largă circulație în tehnică, este foarte utilă. Corespondentele sînt : „non-destructive testing", „nerezrușaiușcii controli", „essais nondéstructifs", „zerstörungfreie werkstoffprüfung", „controlli non distruttivi". Examinarea nedistructivă cuprinde încercările nedistructive care se aplică conjugat, pentru detectarea tuturor discontinuităților ce există într-un material sau o piesă, și stabilirea celor care intră în categoria defectelor. Inspecția nedistructivă reprezintă faza finală a încercărilor nedistructive. Examinarea nedistructivă s-a extins în afara materialelor metalice și asupra maselor plastice turnate, asupra elastomerilor, asupra emailurilor și asupra sticlelor. Examinarea defectoscopică este necesară la materialele sau piesele ce se produc pe scară mare — industrial — deoarece acestea nu sînt complet lipsite de discontinuități, ca urmare a condițiilor tehnice din producția industrială, gradul de puritate și absența defectelor de suprafață sau subsuprafață fiind numai relative. Aceasta se datorește faptului că procedeele industriale de reducere a oxizilor, precum și tratamentele sau prelucrările termice, ca și prelucrările mecanice, nu pot ajunge la perfecțiunea celor ce se pot realiza la scară mică, în laboratoare cu dotări de înalt nivel tehnic. Examinarea defectoscopică permite, în afara sortării și alegerii materialelor și pieselor corespunzătoare calitativ, și dirijarea remedierii unor defecte. **D.** are un rol deosebit în stabilirea calității produselor în industria constructoare de mașini, în construcțiile industriale, în construcțiile centralelor energetice, în transporturi ș.a. Procedeele defectoscopice cele mai larg utilizate în industrie pentru examinările nedistructive sînt :

1. **D.** bazată pe utilizarea presiunii : încercări nedistructive hidrostatice ; încercările nedistructive cu gaze sub presiune și detectarea scăpărilor de gaze ; încercări nedistructive cu produse ce conțin izotopi radioactivi.
2. **D.** cu lichide penetrante : încercări nedistructive cu lichide penetrante de contrast colorate ; încercări nedistructive cu lichide penetrante fluorescente ; încercări nedistructive cu lichide penetrante radioactive.
3. **D.** electrică.
4. **D.** magnetică.
5. **D.** electromagnetică.
6. **D.** electronică — curenți Eddy.
7. **D.** ultrasonică.
8. **D.** acustică : încercări nedistructive prin emisie acustică la percuție ; încercări nedistructive prin emisia acustică la solicitări sub presiune ; încercări nedistructive prin emisie acustică la solicitări termice.
9. **D.** cu radiații penetrante : încercări nedistructive cu radiații X ; încercări nedistructive cu radiații $\gamma$ ; încercări nedistructive cu neutroni.
10. **D.** termică.

Majoritatea procedeelor defectoscopice necesită pe lîngă aparatura și utilajele de un înalt nivel tehnic și produse chimice, cu caracteristici specifice domeniului de aplicare, fără de care nu se pot efectua încercările nedistructive. Ca urmare a cerințelor diferitelor procedee defectoscopice, a devenit impetuos necesară fabricarea unor produse chimice, cu proprietăți speciale, utile diverselor tipuri de încercări nedistructive — produse ce constituie grupa *materialelor pentru* **d.** *sau defectoscopice*.

**D. bazată pe utilizarea presiunii** se aplică la recipienți, reactoare, cazane și alte utilaje ce lucrează în regim de presiune, prin utilizarea unor fluide sub presiune — presiunea de încercare fiind mult mai mare decît presiunea de lucru.

*Încercările nedistructive hidrostatice* se efectuează cu apă sau alte lichide, prin intermediul cărora se produce presiunea în interiorul utilajelor ce se examinează defectoscopic, urmărindu-se menținerea sau scăderea acesteia în cazul unui defect.

*Încercările nedistructive cu gaze* sub presiune, se utilizează pentru delimitarea locului unde apar defecte străpunse, prin urmărirea scurgerilor (scăpărilor) de gaze cu ajutorul unor soluții de produse chimice ce spumează sau cu ajutorul unor reactivi chimici adecvați. Pot fi utilizate și detectoare electronice, specifice gazului ales, pentru încercarea nedistructivă.

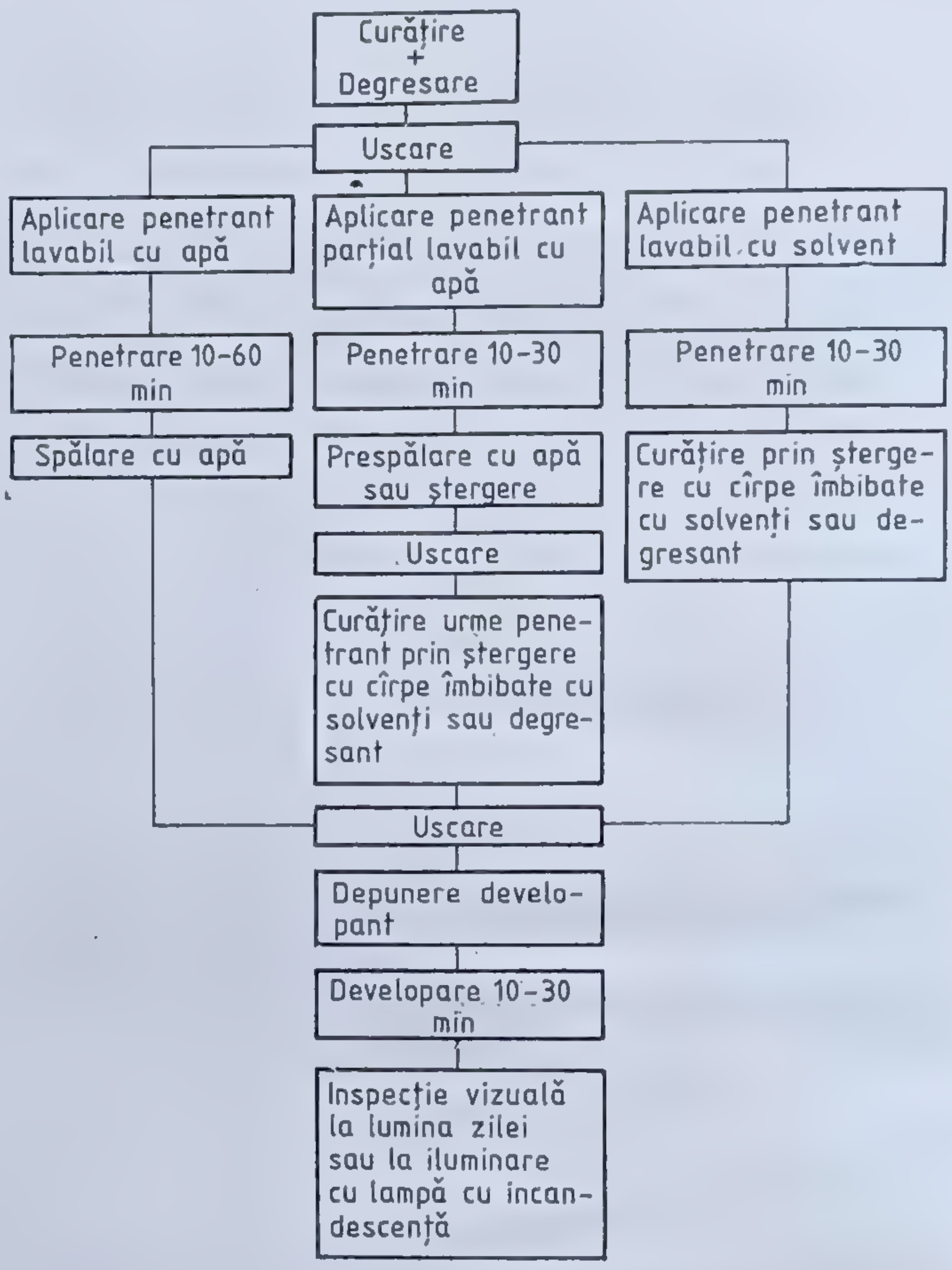
*Încercările nedistructive cu produse radioactive* se efectuează cu ajutorul unor fluide ce conțin izotopi radioactivi, la depistarea scurgerilor folosindu-se detectoare de radiații.

Aceste procedee necesită o serie de materiale defectoscopice, ca: amoniac, freon, heliu, săpunuri sau detergenţi ce produc o bună spumare, reactivi pentru amoniac precum şi fluide ce conţin izotopi radioactivi.

**D. cu lichide penetrante.** Procedeu defectoscopic calitativ, ce urmăreşte depistarea discontinuităţilor deschise la suprafaţă, în special, în materiale nemagnetice şi neporoase, prin folosirea unui lichid penetrant, ce se aplică pe suprafaţa supusă examinării, pentru a pătrunde în discontinuităţi. Pentru vizualizarea discontinuităţilor, după îndepărtarea excesului de penetrant de pe suprafaţă, aceasta se usucă şi se depune un strat fin de developant, constituit din pulberi albe, în care se extrage lichidul penetrant din discontinuităţi. Acest procedeu este simplu, practic şi economic, nefiind necesare aparate şi utilaje complicate sau scumpe, putînd fi extins şi la materiale feromagnetice în lipsa unei aparaturi pentru **d.** magnetică, precum şi la piese mici sau mari cu suprafeţe complicate. Anterior **d.** cu lichide penetrante, au existat procedeele **d.** cu petrol şi ulei ce utilizau ca developant praf de cretă sau var, dar care după apariţia penetranţilor nu s-au mai folosit. În examinările defectoscopice cu lichide penetrante atît de contrast colorate, cît şi fluorescente, se folosesc seturi defectoscopice formate din trei sau patru componente. În principiu, un set defectoscopic este constituit din lichidul penetrant, lichidul degresant, lichidul pentru curăţirea excesului de penetrant şi developantul. Lichidele penetrante sînt amestecuri omogene de compuşi chimici organici, respectiv soluţii limpezi de coloranţi organici în hidrocarburi sau amestecuri ale acestora cu alţi compuşi organici ca esteri, emulgatori ş.a. Coloranţii organici utilizaţi sînt solubili în solvenţi, uleiuri şi grăsimi, în cazul lichidelor penetrante de contrast, fiind în majoritate roşii, iar în cazul lichidelor penetrante fluorescente, fiind coloranţi fluorescenţi. În ceea ce priveşte lavabilitatea lichidelor penetrante — funcţie de compoziţia lor — este posibilă cu apă sau cu solvenţi, sau, după o emulsionare cu un emulgator adecvat tot cu apă, în jet. Astfel, lichidele pentru curăţirea excesului de penetrant, cuprinse într-un set defectoscopic, pot fi compuse din solvenţi — uneori deci înlocuite cu lichidele degresante — sau din emulgatori în cazul lichidelor penetrante cu postemulsionare. Lichidele degresante utilizate pentru prespălarea suprafeţelor ce se examinează defectoscopic sînt constituite din solvenţi organici de sinteză sau de extracţie cu o volatilitate medie. Developanţii sînt constituiţi din pulberi albe anorganice ca atare sau sub formă de suspensie fie în solvenţi organici, fie în soluţii apoase de compuşi organici miscibili cu apa. Uneori se livrează sub formă de pulberi (ce conţin agenţi de umezire) care se introduc în apă, înainte de utilizare. Se întîlnesc şi soluţii de compuşi chimici total solubili în apă, care se utilizează ca developanţi în cazul unor seturi defectoscopice ce au în componenţă lichide penetrante fluorescente. Pe baza cercetărilor proprii, în ţară, se produc trei tipuri de seturi defectoscopice de lichide penetrante roşii care satisfac o parte din cerinţele examinărilor nedistructive. Aplicarea lichidelor penetrante şi a celorlalte componente dintr-un set defectoscopic se face prin imersie, pensulare şi pulverizare. În scopul lărgirii posibilităţilor de utilizare şi reducerii consumului, pe de o parte şi în vederea evitării impurificării, pe de altă parte, se utilizează frecvent ambalarea componentelor setului defectoscopic în flacoane presurizate — sprayuri — cu propulsanţi freoni sau gaze petroliere — amestecuri propan-butan sau izopropan —, precum şi $CO_2$.

În funcţie de destinaţia materialelor şi pieselor sau utilajelor la care se efectuează examinarea nedistructivă, apar şi cerinţe deosebite de puritate la produsele pentru **d.**, ca spre exemplu lipsa halogenilor şi sulfului. Aceasta condiţionează compoziţia chimică a compuşilor organici ce se aleg pentru fabricarea lichidelor penetrante, degresanţilor, emulgatorilor şi developanţilor.

*Încercările nedistructive cu lichide penetrante cu contrast de culoare — roşii.* În cazul acestora inspectarea nedistructivă a suprafeţelor se face la lumina zilei sau la iluminarea cu lămpi de incandescenţă. Operaţiile, ce se efectuează în cadrul încercărilor nedistructive cu lichide penetrante de contrast, sînt prezentate în schema I.

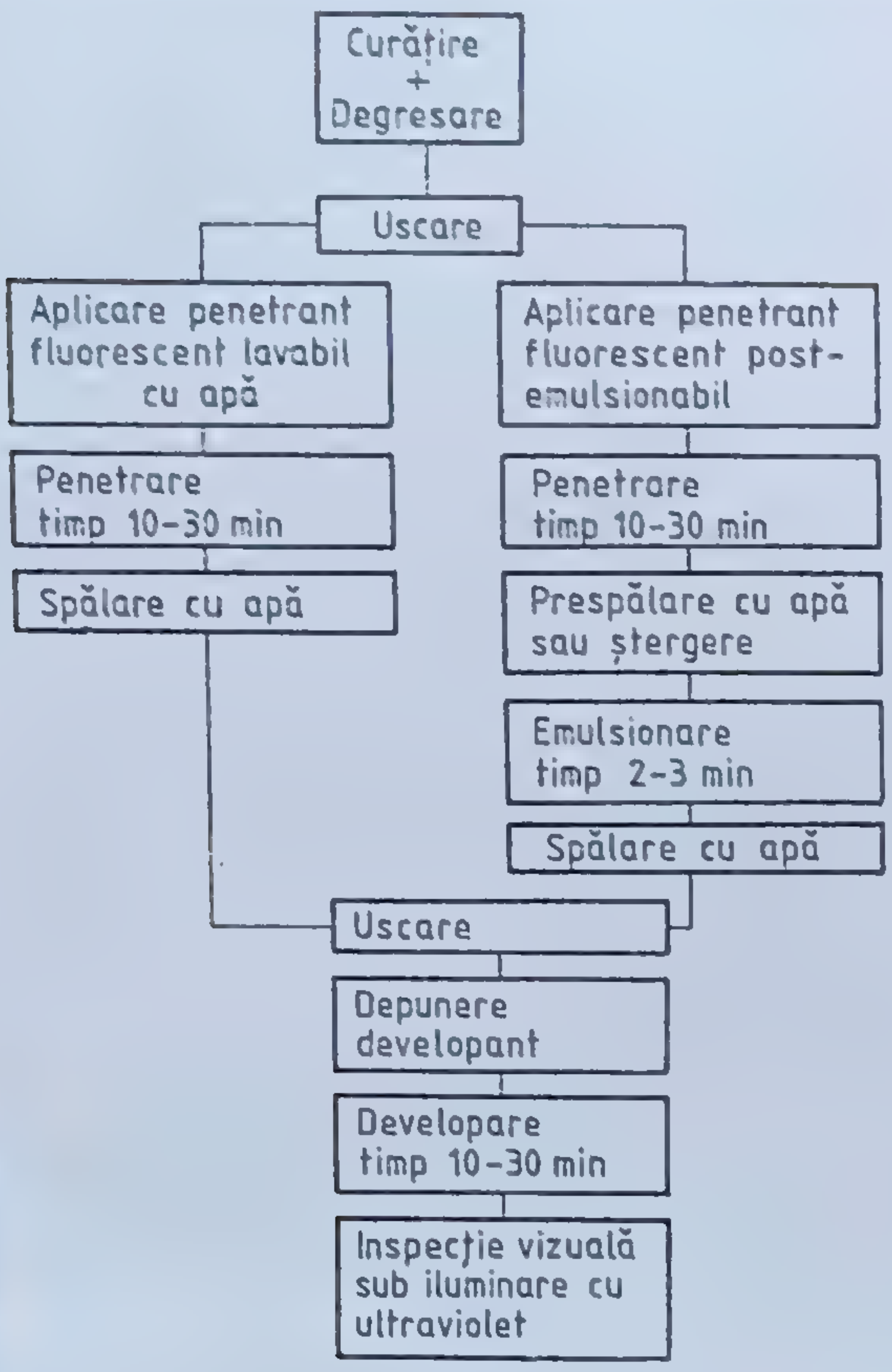

Curăţire
+
Degresare
Uscare
Aplicare penetrant lavabil cu apă
Aplicare penetrant parţial lavabil cu apă
Aplicare penetrant lavabil cu solvent
Penetrare 10-60 min
Penetrare 10-30 min
Penetrare 10-30 min
Spălare cu apă
Prespălare cu apă sau ştergere
Curăţire prin ştergere cu cîrpe îmbibate cu solvenţi sau degresant
Uscare
Curăţire urme penetrant prin ştergere cu cîrpe îmbibate cu solvenţi sau degresant
Uscare
Depunere developant
Developare 10-30 min
Inspecţie vizuală la lumina zilei sau la iluminare cu lampă cu incandescenţă

Schema I.

*Încercările nedistructive cu lichide penetrante fluorescente.* În aceste încercări inspectarea nedistructivă a suprafeţelor se face la lumină ultravioletă, cu $\lambda = 365$ nm, de la o lampă Wood. Operaţiile ce se efectuează în cadrul acestui tip de încercări nedistructive sînt prezentate în schema II.

*Încercările nedistructive cu lichide penetrante radioactive* — ce conţin izotopi radioactivi — se realizează în mod similar cu cele cu lichidele fluorescente, însă inspecţia nedistructivă a suprafeţelor se face prin utilizarea unor detectoare de radiaţii sau prin developanţi fluorescenţi depuşi pe suprafeţele respective, în camere obscure fără a se utiliza surse de iluminare, avînd în vedere că izotopii radioactivi excită fluorescenţa.

**D. electrică.** Procedeu defectoscopic ce se realizează prin intermediul curentului electric alternativ, trecut prin materialul sau piesa ce se examinează nedistructiv. Pentru vizualizarea locurilor în care apar discontinuităţile se utilizează pulberi magnetice în suspensii, cu care se acoperă materialul sau piesa supusă încercărilor nedistructive. Curentul electric produce un cîmp magnetic ce orientează pulberea magnetică după liniile de cîmp, în dreptul discontinuităţilor de suprafaţă sau sub suprafaţă producîndu-se o rărire a particulelor magnetice, iar în jurul lor o aglomerare. Aceasta marchează foarte vizibil locul în care există o discontinuitate. Defectoscopul electric este constituit dintr-un transformator de joasă tensiune, la al cărui circuit secundar se conectează armăturile suportului cu doi poli, între care se face contactul cu obiectul ce se examinează. Pentru depistarea discontinuităţilor situate transversal pe direcţia curentului, care nu apar datorită orien-


Curățire
+
Degresare
Uscare
Aplicare penetrant fluorescent lavabil cu apă
Aplicare penetrant fluorescent post-emulsionabil
Penetrare timp 10-30 min
Penetrare timp 10-30 min
Spălare cu apă
Prespălare cu apă sau ștergere
Emulsionare timp 2-3 min
Spălare cu apă
Uscare
Depunere developant
Developare timp 10-30 min
Inspecție vizuală sub iluminare cu ultraviolet

Schema II.

tărilor liniilor de cîmp, este necesar a se efectua o a doua determinare prin plasarea suportului cu polii într-o poziție perpendiculară pe prima direcție. Această examinare nedistructivă se mai numește și *examinare Berthold-Gottfeld*.

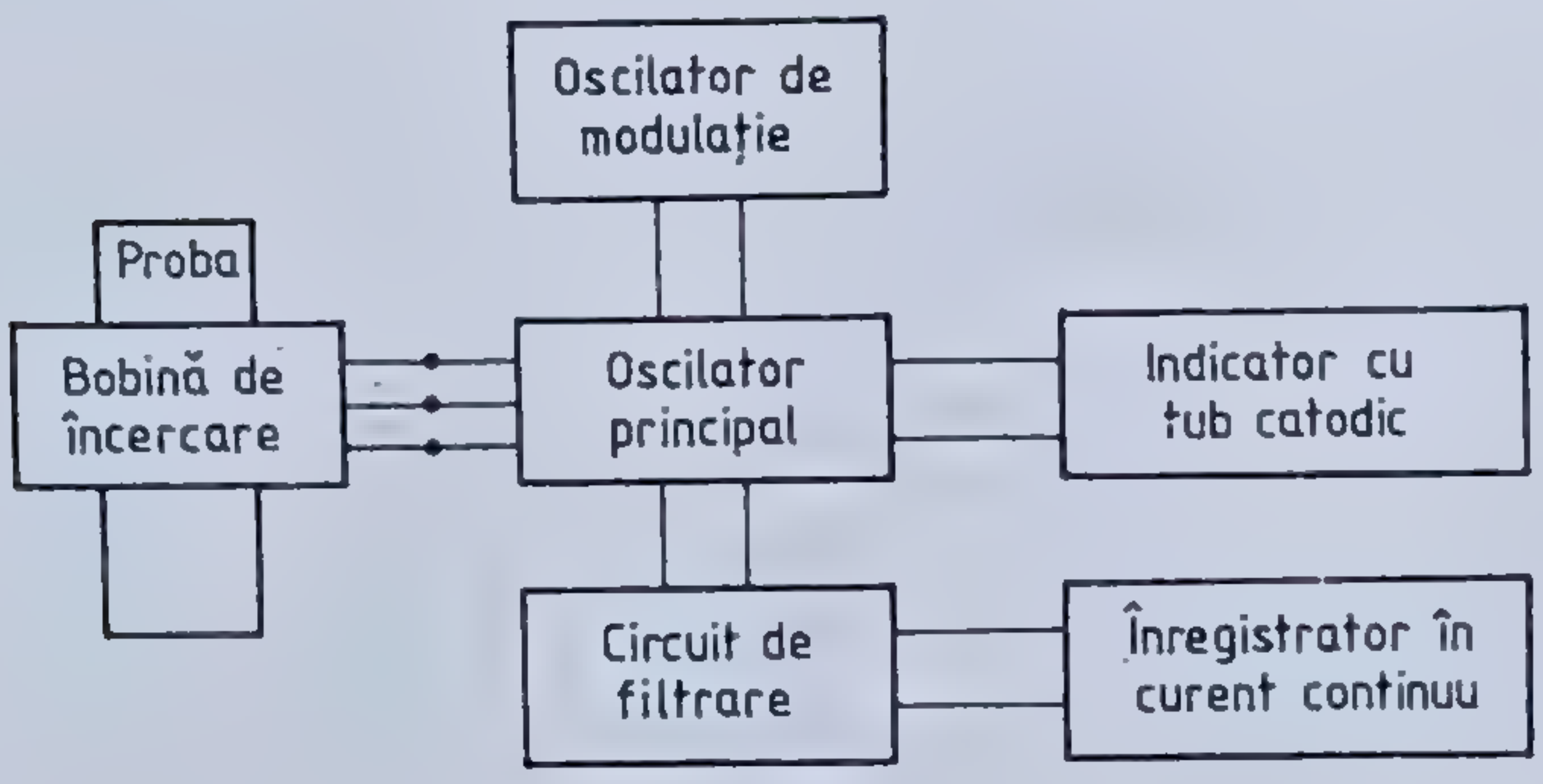
**D. magnetică.** Este un procedeu defectoscopic utilizat pentru examinarea materialelor feromagnetice cu ajutorul unui cîmp magnetic. Examinarea nedistructivă în cîmp magnetic se execută prin plasarea polilor unui electromagnet alimentat cu curent continuu de 600—2000 A, pe extremitățile obiectului ce se examinează, sau pe o zonă a suprafeței acestuia dacă mărimea sa nu permite, obiectul fiind imersat într-o suspensie de pulberi magnetice. Liniile de forță ale cîmpului magnetic evidențiate de pulberile magnetice sînt mai dese în jurul discontinuităților. Discontinuitățile longitudinale de grosime mică, paralele cu liniile de forță, nu pot fi depistate și de aceea se efectuează o a doua examinare cu cîmpul magnetic plasat în direcție perpendiculară pe prima (*examinarea Roux*). *Defectoscopul magnetic* este alcătuit, în principiu, dintr-un electromagnet, a cărui bobină este alimentată de la o sursă de curent continuu. Construcția electromagnetului este astfel concepută încît să permită realizarea contactului cu obiectul supus examinării defectoscopice, atît într-un plan, cît și în două planuri, în cazul unor profile mai complexe. Pentru acest tip de **d.** se utilizează pulberi magnetice, suspensii și paste magnetice, formate din particule feromagnetice fin divizate cu o permeabilitate înaltă și o retenție scăzută. Lichidele utilizate pentru obținerea suspensiilor de pulberi magnetice pot fi : petrol lampant, combustibil de turboreactor (kerosen), uleiuri minerale sau apă. Pulberile magnetice pot fi de diferite culori (negre, gri, roșii, albastre sau galbene) sau fluorescente (cu fluorescență galbenă sau verde). În cazul pulberilor fluorescente, care au depuși pe particulele magnetice pigmenți fluorescenți insolubili, examinarea defectoscopică se efectuează sub iluminare cu lumină ultravioletă ($\lambda = 365$ nm). Necesitățile crescînde de pulberi magnetice colorate și fluorescente pentru **d.** electrică, magnetică și electromagnetică au dus la producerea în țară, pe bază de cercetări proprii, a acestor tipuri de materiale defectoscopice — în prima etapă a pulberilor magnetice negre, iar în a doua etapă a celor fluorescente —. Pigmenții fluorescenți pentru aceste pulberi au fost realizați tot pe bază de cercetări proprii.

**D. electromagnetică.** Procedeu defectoscopic pentru materiale feromagnetice, la care se folosesc concomitent un curent electric alternativ și un cîmp magnetic. Obiectul de examinat se pune în contact cu polii electromagnetului, care are două înfășurări : una alimentată în curent continuu (DC), care produce un cîmp magnetic longitudinal, și o a doua ale cărei capete sînt legate la cei doi poli, străbătută de curent alternativ (AC), ce produce în jurul piesei un cîmp magnetic cu linii de forță circulare, conținute într-un plan transversal. Cele două cîmpuri permit depistarea atît a discontinuităților transversale, cît și a celor longitudinale, liniile de forță materializîndu-se prin intermediul pulberilor magnetice, care se aplică pe cale uscată sau pe cale umedă. Procedeul acesta reprezintă o combinație între **d.** electrică și cea magnetică, datorită avantajelor pe care le prezintă are o largă răspîndire în examinările defectoscopice. În aplicarea pulberilor magnetice pe cale umedă, care permite o mai mare mobilitate a acestora, se utilizează suspensii în kerosen, ulei de vaselină sau apă. Pentru pulberile colorate, inspecția nedistructivă se face la lumina zilei sau la iluminarea cu lampă de incandescență, iar pentru pulberile fluorescente la iluminare cu lumină ultravioletă. Culoarea pulberilor se alege diferită de culoarea suprafeței piesei ce se examinează (spre exemplu pentru piese forjate se poate utiliza pulbere roșie iar pentru suduri pulbere verde). Imaginea indicațiilor particulelor magnetice, poate fi prelevată și păstrată fie prin fotografiere, fie prin transfer pe bandă transparentă adezivă care, după preluarea pulberii, se aplică pe hîrtie albă sau cu ajutorul unor pelicule de lac, care, după uscare, se pot detașa de suprafață. *Defectoscopul electromagnetic* este alcătuit, în principiu, dintr-un electromagnet a cărui înfășurare este alimentată de la o sursă de curent continuu, iar armăturile electromagnetului sînt conectate în secundarul unui transformator de joasă tensiune, pentru încercările în curent alternativ. Aparatul este prevăzut cu sisteme de variere a curentului de alimentare și cu aparate de măsură, atît pentru partea de electromagnet, cît și pentru partea de curent alternativ. Deoarece prin construcția sa, aparatul permite aplicarea celor două procedee nedistructive concomitent, prezintă avantajul că înlesnește depistarea discontinuităților, atît longitudinal, cît și transversal, imaginea acestora, obținută prin intermediul pulberilor magnetice, fiind cea reală.

**D. electronică prin curenți Eddy.** Este un procedeu defectoscopic care prin utilizarea unui curent de înaltă frecvență sau de joasă frecvență în alimentarea unei bobine de inducție, în care se află obiectul de examinat, permite inducerea unor curenți turbionari — curenți Eddy — în obiectul respectiv, ce dau posibilitatea obținerii unor indicații asupra discontinuităților, prin analiza impedanței bobinei. Analiza impedanței unui circuit electric, permite evidențierea fenomenelor care perturbă cîmpul curentului indus, printre care și variația permeabilității și conductivității ce poate apărea în cazul prezenței unor discontinuități — goluri, fisuri, incluziuni ș.a. Factorii, de care depinde valoarea impedanței unui circuit electric, sînt incluși în expresia matematică a acesteia :

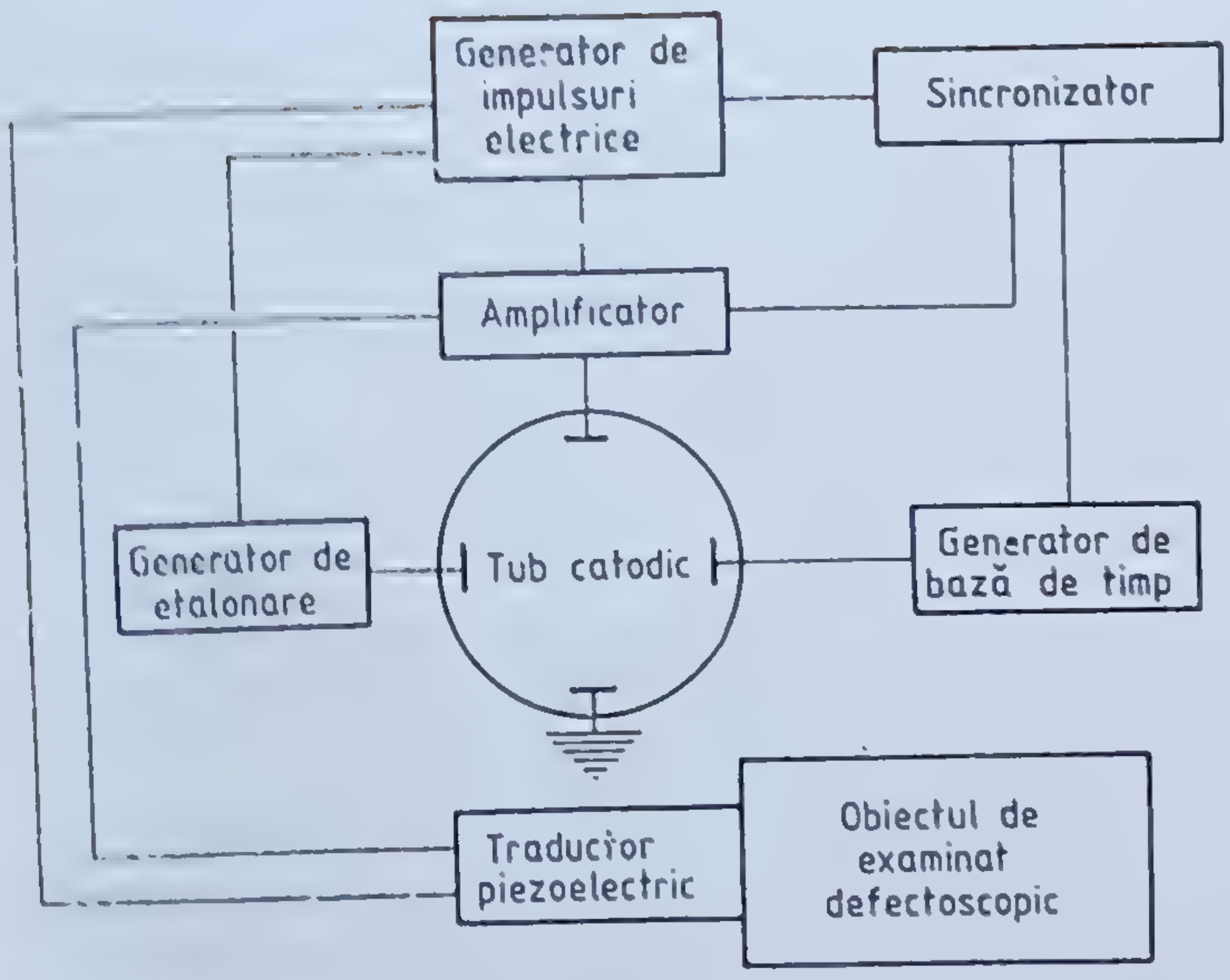
$$Z = \sqrt{R^2 + \left(L\omega + \frac{1}{C\omega}\right)^2}$$

în care $Z$ reprezintă impedanța circuitului ; $R$ — rezistența circuitului ; $L$ — inductanța circuitului ; $C$ — capacitatea circuitului și $\omega$ = pulsația, dată de formula $\omega = 2\pi\nu$, în care $\nu$ = frecvența. Schimbările reactanței inductive $L\omega$ a cărei valoare depinde de uniformitatea materialului supus examinărilor nedistructive, se reflectă pregnant în variația inductanței circuitului bobinei în care este introdus materialul respectiv. Procedeul curenților Eddy este indicat la materialele metalice, în special la tuburi, bare și buloane, pentru descoperirea discontinuităţilor la suprafeţe acoperite cu uleiuri sau grăsimi, cu vopsele sau straturi izolante, pentru cercetarea zonelor de coroziune intergranulară şi al unor defecte interne sau externe. Acest tip de d. are aplicaţii importante în aeronautică şi la fasciculele de tuburi şi tuburile de forţă pentru centralele nucleare. *Defectoscopul pe bază de curenţi Eddy* este construit, în principiu, dintr-un oscilator principal la care sînt cuplaţi un oscilator de modulaţie, un indicator cu tub catodic şi un circuit de filtrare ce permite cuplarea unui înregistrator de curent continuu. Tot la oscilatorul principal este legată şi bobina de inducţie în care se introduce obiectul ce se examinează defectoscopic (schema III). În cazul cînd defectoscopul lucrează cu multifrecvenţă, oscilatorul principal conţine un oscilator de înaltă frecvenţă şi unul de joasă frecvenţă, cu cîte un lanţ de măsurare, care să permită utilizarea alternativă a frecvenţelor înalte sau a celor joase, pentru fiecare frecvenţă existînd o bobină adecvată.



Schema III

**D. ultrasonică.** Este un procedeu defectoscopic ce foloseşte un fascicul de ultrasunete, emis prin intermediul unui traductor piezoelectric, în interiorul materialului sau piesei ce se examinează, indicaţiile asupra prezenţei unor discontinuităţi obţinîndu-se prin captarea ecoului de întoarcere al undelor ultrasonice. Metoda se bazează pe faptul că materialele omogene prezintă transparenţă faţă de ultrasunete, în timp ce discontinuităţile, fiind opace, duc la reflexia ultrasunetelor. Poziţia defectelor poate fi precizată fie prin trimiterea unui fascicul de ultrasunete, de la un emiţător situat într-o anumită poziţie pe material şi detectarea ultrasunetelor emise prin intermediul unui receptor de ultrasunete, plasat de cealaltă parte a materialului, fie prin captarea ultrasunetelor reflectate pe suprafaţa defectelor, de un receptor plasat de aceeaşi parte cu emiţătorul. Producerea undelor ultrasonice se bazează pe efectul piezoelectric, care apare la unele materiale anorganice — sub formă de macrocristale sau ceramici polarizate—, cînd li se aplică o presiune sau o tensiune. Astfel dacă se aplică acestor materiale o presiune sau tensiune, pe feţele cristalului sau ceramicii polarizate se dezvoltă sarcini electrice. Semnul încărcării electrice se schimbă dacă forţa mecanică variază, de la compresiune la depresiune, iar mărimea încărcării electrice este direct proporţională cu presiunea aplicată. Dispozitivul care serveşte la conversia energiei mecanice în energie electrică şi invers se numeşte traductor piezoelectric. *Traductoarele piezoelectrice* pot fi construite din macrocristale sau monocristale de cuarţ, niobat de litiu sau sulfat de litiu precum şi din ceramici polarizate care sînt formate din compuşi anorganici policristalini ca titanat de bariu, metaniobat de plumb sau zirconotitanat de plumb — $Pb(Zr_{0,51}Ti_{0,49})O_3$. Cuarţul ($SiO_2$) este foarte mult utilizat în construcţia de traductoare piezoelectrice, datorită rezistenţei sale la substanţe chimice. Un inconvenient al cristalelor de cuarţ este, însă, o conversie redusă a energiei. Niobatul de litiu ($LiNbO_3$) poate fi utilizat în construcţia de traductoare piezoelectrice pentru temperaturi înalte, deoarece proprietăţile sale se schimbă numai la temperatura de 1210°C, punctul său Curie. Sulfatul de litiu monohidrat ($Li_2SO_4 . H_2O$) se utilizează la construcţia de traductoare piezoelectrice, fiind de cca 50 de ori mai sensibil decît cel de cuarţ, însă trebuie ferit de umiditate, prin acoperire cu o peliculă compactă de material plastic, care-i reduce sensibilitatea. Titanatul de bariu ($BaTiO_3$) care se utilizează în obţinerea ceramicei polarizate de titanat de bariu pentru traductoare piezoelectrice, necesită o tensiune de excitare mai mică decît a cuarţului, deci este mult mai sensibil. În construcţia traductoarelor, este necesar să se ia în consideraţie, atît caracteristicile materialelor piezoelectrice, cît şi condiţiile de utilizare în examinările defectoscopice. Realizarea unor traductoare pentru ultrasunete, în ţară, a fost orientată spre obţinerea unor cristale piezoelectrice de cuarţ şi a unor ceramici polarizate pe bază de zirconotitanat de plumb. Astfel, traductorul unghiular cilindric PU-70/2-C este un traductor piezoelectric ceramic din zirconotitanat de plumb. Undele ultrasonice, produse şi captate prin intermediul traductoarelor piezoelectrice, pot fi longitudinale, transversale şi de suprafaţă, primele fiind din domeniul undelor Lamb, iar ultimele de trei tipuri : Rayleigh, Love şi Stanely. *Defectoscopul ultrasonic* este constituit, în principiu, dintr-un generator de impulsuri electrice alternative, la care este conectat un traductor piezoelectric, ce transformă impulsurile electrice în impulsuri ultrasonice şi invers, un amplificator ce amplifică impulsurile produse de undele ultrasonice reflectate, numite ,,ecouri'', un tub catodic pe al cărui ecran fluorescent apar undele reflectate, imaginea lor fiind numită reflectogramă, un sincronizator care emite simultan impulsuri de deblocare a emiţătorului şi de blocare a amplificatorului, un generator de bază de timp, de baleiaj, pentru devierea orizontală a spotului, şi un generator de etalonare, care produce o tensiune oscilatorie dreptunghiulară, pentru trasarea liniei de etalonare. Acesta trimite şi impulsuri directe în tubul catodic, care apar pe ecran sub forma unei linii dinţate, servind ca scară de măsurare a poziţiei defectului. Impulsurile sincronizatorului deblochează generatorul emiţător ; acesta transmite impulsuri electrice alternative către traductor, le transformă în unde ultrasonice ce pătrund în obiectul examinat şi sînt reflectate de discontinuităţi. Aceste unde reflectate sînt captate de traductorul piezoelectric şi transformate în oscilaţii electrice, care apar pe ecranul tubului catodic. Emisiunea şi recepţia impulsurilor se repetă periodic, deoarece sincronizatorul emite şi impulsuri de blocare a amplificatorului concomitent cu impulsurile de deblocare a emiţătorului. Cînd ecourile ajung la traductorul piezoelectric, amplificatorul se deblochează şi acestea ajung amplificate pe ecranul tubului catodic. Imaginile se succed repede şi apar ca o imagine continuă, ce poate fi fotografiată. Mărimea ecourilor depinde atît de cuplajul dintre traductor şi obiect, cît şi de suprafaţa de reflexie a discontinuităţii. În funcţie de tipul de discontinuităţi, pentru detectarea cît mai precisă a acestora, se utilizează traductoare de forme speciale ce permit detectarea undelor reflectate prin incidenţă ortogonală sau oblică. Pentru obţinerea unui bun semnal, fiind foarte important cuplajul dintre traductor şi suprafaţa obiectului de examinat, trebuie să se utilizeze lichide de cuplaj corespunzătoare. Ca lichide de cuplaj se utilizează apa, cînd materialul traductorului nu este higroscopic sau solubil în apă, lichide pe bază de emulgatori, ulei de vaselină sau alte uleiuri minerale şi de sinteză (uleiuri de silicon). Aceste lichide trebuie să umecteze foarte bine suprafaţa pe care se aplică traductorul, fără a îngloba aer. **D.** ultrasonică prezintă o serie de avantaje, printre care şi faptul că se pot examina obiecte metalice de grosimi mari, se pot fotografia indicaţiile obţinute, pe ecranul tubului catodic al defectoscopului, asupra poziţiei şi mărimii defectelor, iar defectoscoapele se pot pune repede în funcţiune, avînd nevoie numai de o sursă de curent alternativ, manipularea fiind foarte comodă şi nefiind nevoie de măsuri speciale de protecţie pentru operatori. Componentele principale ale unui defectoscop ultrasonic şi montajul lor sînt prezentate în schema IV.


Generator de impulsuri electrice
Sincronizator
Amplificator
Generator de etalonare
Tub catodic
Generator de bază de timp
Traductor piezoelectric
Obiectul de examinat defectoscopic

Schema IV.

**D. acustică** cuprinde trei tipuri de procedee prin care se urmărește emisia acustică, la solicitări ca percuție, presiune sau încălzire.

*Încercarea nedistructivă la percuție* constă în lovirea materialului sau obiectului supus încercării și ascultarea sunetului produs. Sunetul este clar în cazul în care nu există discontinuități. Acest procedeu este simplu, dar mai puțin concludent ca alte încercări nedistructive, nefiind posibilă localizarea precisă a defectelor sau estimarea mărimii lor.

*Încercări nedistructive prin emisie acustică la solicitări sub presiune*, procedeu defectoscopic ce utilizează captarea emisiei acustice asociate apariției sau propagării unor defecte într-o piesă solicitată la presiune, prin intermediul unor senzori acustici care se plasează în minim trei puncte diferite ale piesei, situate nelinear. Procedeul acesta se utilizează la piese de mari dimensiuni și la piese de formă complicată. Acest tip de încercare nedistructivă se poate aplica și la solicitarea la proba hidrostatică a vaselor, rezervoarelor, cazanelor și buteliilor pentru gaze sub presiune, la relevarea scăpărilor de fluide, la examinarea rotoarelor ș.a. Aparatele pentru d. acustică sînt constituite, în principiu, dintr-un aparat indicator și înregistrator cuplat cu o aparatură complexă multicanal conectată la un calculator ce permite o triangulație automată a semnalelor provenite de la senzorii acustici plasați pe piesa sau utilajul ce se examinează, într-o multitudine de poziții prestabilite, pentru obținerea unor informații cît mai exacte.

*Încercări nedistructive prin emisie acustică la solicitări termice*, procedeu defectoscopic ce utilizează captarea emisiei acustice asociate apariției sau propagării unor defecte într-o piesă solicitată termic, prin intermediul unor senzori acustici care se plasează în minim trei puncte diferite ale piesei, situate nelinear. Aparatura utilizată este aceeași cu cea folosită la încercările sub presiune, însă senzorii acustici trebuie să reziste la temperaturile la care ajunge suprafața piesei examinate. Avantajul d. acustice este și acela că se poate utiliza la examinarea, în funcțiune, a unor instalații chimice sau instalații ale centralelor nucleare.

**D. cu radiații penetrante** cuprinde trei tipuri de procedee în funcție de tipul de radiații sau particule utilizate —radiații X, radiații $\gamma$ și neutroni.

*Încercări nedistructive cu radiații X*, procedeu defectoscopic ce folosește un fascicul de radiații X pentru depistarea discontinuităților din profunzimea unui material sau unei piese, fasciculul emergent ajungînd fie pe un ecran fluorescent, pe care apare imaginea discontinuităților — examinare radioscopică —, fie pe o placă fotografică plasată într-o casetă — examinare radiografică. Dacă se consideră grosimea piesei examinate $d$ și grosimea defectului $x$ de pe traiectul unui fascicul de radiații X, raporturile între intensitățile $I_1$ și $I_2$ ale fasciculelor emergente care au străbătut piesa și respectiv nu au străbătut defectul, și intensitatea $I_0$ a fasciculului incident sînt :

$$\frac{I_1}{I_0} = e^{-\alpha(d-x)} \quad \text{și} \quad \frac{I_2}{I_0} = e^{-\alpha d}$$

deci

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{+\alpha x}$$

$\alpha$ fiind coeficientul de extincție al radiației X folosite, în materialul examinat. Deoarece, la un material dat, $\alpha$ crește odată cu lungimea de undă și scade cînd tensiunea anodică crește la tubul de radiație X folosit, obținerea unui contrast bun ($I_1/I_2$ mare) implică alegerea unei lungimi de undă mari, pentru mărirea valorii lui $\alpha$. La lungimi de undă prea mari intensitățile fasciculelor emergente sînt mici și piesa apare opacă deci imaginea este slabă. Pentru obținerea unei imagini clare și cu un contrast corespunzător este necesar ca lungimea de undă folosită și timpul de expunere să se adapteze la materialul și la grosimea piesei examinate, prin varierea tensiunii tubului generator de radiații X. Examinarea radiologică se folosește la orice material care absoarbe radiații X : metale, cauciuc, mase plastice etc. Instalațiile existente pentru d. cu radiații X, permit examinarea podurilor, cazane de abur, rezervoare, recipienți și reactori chiar la locul unde sînt în funcțiune, precum și la piese de forme complicate, ca elice de avioane sau nave, arbori cotiți, rotoare ș.a. Examinarea radioscopică se folosește în special la piese turnate. Se lucrează cu tensiuni anodice de 160—300 kV și cu intensități ale curentului alternativ de 6 pînă la 25 mA, iar ale curentului continuu de 15 mA. Grosimea de pătrundere este de maximum 130 mm la piesele feroase și de 300 mm la aliaje ușoare. Pentru aprecierea grosimii discontinuităților, ce apar pe filmul radiologic, se utilizează etaloane de diferite grosimi ca 0,1 ; 0,2 ; 0,5 și 0,8 mm, care se interpun între piesă și tubul de radiații X, și care apar pe film ca linii mai puțin înnegrite. Comparînd imaginile acestor plăcuțe etalon cu cele produse de defecte, se poate stabili grosimea $x$ a defectelor. Pentru a evita razele difuze, care voalează filmul și falsifică rezultatele, se interpune între film și piesă, o placă de cupru sau de staniu. În radioscopie, spre deosebire de radiografie, grosimea $d$ a piesei examinate nu poate depăși 20 mm pentru metalele feroase și 100 mm pentru metale și aliaje ușoare. În cazul în care fabricația unor piese se realizează în sistemul pe bandă, examinarea radioscopică este posibilă cu instalații speciale, ce se pot aplica la banda respectivă. Aparatele cu radiații X ce se utilizează în d. cu radiații X sînt constituite, în principiu, dintr-un generator de înaltă tensiune anodică și pentru alimentarea filamentului tubului cu radiații X, dintr-o carcasă de protecție mobilă, prevăzută cu ferestre (ce au sisteme de deschidere și închidere a acestora, pentru fasciculul de radiații X) în care se montează tubul generator de radiații. Aparatul este prevăzut cu un sistem de răcire a tubului generator de radiații și cu instrumente indicatoare pentru tensiunea anodică și pentru curentul de alimentare a filamentului. Pentru examinarea radioscopică aparatul este prevăzut cu un ecran fluorescent, iar pentru examinarea radiografică se utilizează filme roentgenografice — sensibile la radiații X — care se introduc în casete sau în ambalaje flexibile, transparente la radiații X, în cazul în care suprafețele obiectelor examinate sînt curbe. În scopul acoperirii cererii crescînde de material fotografic pentru examinarea radiografică, în țară s-au introdus în fabricație filme roentgenografice pentru d.

*Încercări nedistructive cu radiații* $\gamma$, procedeu defectoscopic în care obiectul de examinat e străbătut de radiație $\gamma$, discontinuitățile fiind observate pe ecrane fluorescente sau înregistrate pe plăci sau filme fotografice, situate în spatele obiectului și impresionate de fasciculul de radiații emergent. Radiațiile $\gamma$ au lungimea de undă de $10^{-9}$—$10^{-11}$ cm și deci o mare putere de pătrundere — superioară radiației X. Radiațiile $\gamma$ pot fi produse de preparate sau izotopi radioactivi, ca, spre exemplu, $^{60}$Co. Intensitatea radiației $\gamma$ depinde atît de natura substanței radioactive, deci de radioactivitatea ei, cît și de cantitatea utilizată la umplerea cartușului de lucru al instalației. Datorită penetrabilității mari a radiațiilor $\gamma$ se pot examina defectoscopic obiecte de grosimi mari, pînă la 800 mm. *Defectoscopul cu radiații* $\gamma$ este, în principiu, format din sursa de radiație, care conține fiola de substanță radioactivă într-un cartuș special prevăzut cu un canal prin care radiațiile ies în exterior, o carcasă specială de protecție, pentru protejarea operatorilor de radiații, și un cablu din sîrmă de oțel, introdus într-un tub flexibil, folosit pentru manipularea la distanță a cartușului. Obiectul de examinat se așază în fața orificiului de ieșire a fasciculului de raze din aparat, în spatele obiectului fiind așezată placa sau filmul fotografic, care după developare se numește gamagramă. Timpul de expunere, care depinde de grosimea obiectului și de distanța la care este așezat obiectul de orificiul cartușului, se determină cu ajutorul unor nomograme empirice, iar pentru reducerea timpului se folosesc ecrane fluorescente sau foițe metalice. După expirarea timpului de expunere, orificiul cartușului se deplasează astfel, încît razele să se oprească în peretele carcasei aparatului. Aparatul cu radiații $\gamma$ este recomandat să se folosească, în special pentru examinarea sudurilor, deplasîndu-se de-a lungul cusăturilor de sudură, în timpul fotografierii acestora, imaginea prinzîndu-se pe film. Discontinuitățile din sudură, ca fisuri, pori, incluziuni etc. se văd pe gamagramă ca linii, puncte sau pete. Avantajele defectoscopului cu radiații $\gamma$ sînt printre altele: posibilitatea de a examina obiecte cu grosimi mai mari ca cele ce se pot examina cu radiații X; aparatul nu are dimensiuni mari, cartușul cu substanța radioactivă fiind relativ mic; nu necesită alimentarea cu energie din exterior, putînd fi folosit în orice loc, prețul său este convenabil.

*Încercări nedistructive cu neutroni*, procedeu defectoscopic în care obiectul de examinat este străbătut de un fascicul de neutroni generat de un reactor, defectele fiind observate prin intermediul unor dispozitive de detecție a neutronilor. Se utilizează mai rar, aparatura fiind de o complexitate mult mai mare decît în cazul celorlalte radiații.

**D. termică** este un procedeu defectoscopic care, prin urmărirea creșterilor de temperatură de la suprafața unor instalații sau utilaje ce lucrează în regim termic, face posibilă detectarea unor defecte ce pot apărea în straturile izolatoare sau în materialele din care sînt confecționate instalațiile sau utilajele respective. Pentru detectarea locurilor unde apar creșteri de temperatură peste limitele normale, se utilizează diverse sisteme de senzori termici plasați pe suprafața instalațiilor sau utilajelor examinate defectoscopic. Senzorii termici ce se utilizează, în cadrul acestui tip de **d.**, pot fi termocupluri, termorezistențe și termistori care necesită aparate de măsură sau înregistratoare, și sisteme avertizoare cu bimetal sau produse chimice termoindicatoare ca vopselele și creioanele termoindicatoare. În țară, pe baza unor cercetări proprii, s-au introdus în fabricație pigmenți indicatori termooptici și creioane termoindicatoare pe bază de viraj optic (de culoare) — o gamă de 13 temperaturi, urmărindu-se mărirea gamei de temperaturi, pentru acoperirea unui domeniu cît mai larg.

**DEFLAGRAȚIE,** proces căruia îi corespunde o degajare rapidă de căldură sau o creștere bruscă a presiunii, din cauza vitezei mari cu care se produce reacția exotermă care o generează. Deflagrația este o undă de combustie subsonică, susținută de reacția chimică ce o generează și care se propagă cu viteze de pînă la 100 m/s, producînd un zgomot caracteristic exploziei. În tehnică, noțiunea de **d.** se folosește mai rar, fiind înlocuită prin explozie; **d.** presupune în mod obligatoriu o reacție chimică, un proces de combustie, pe cînd „explozia" este o noțiune cu sferă mai mare, care cuprinde de exemplu, pe lîngă **d.** și spargerea unui vas cu gaz comprimat (prin ruperea unei suduri sau a materialului de construcție din cauza depășirii presiunii), detonațiile etc. Mediile în care se pot produce **d.** presupun în primul rînd un amestec combustibil, format dintr-un combustibil, de exemplu hidrogen, hidrocarburi, gaz metan, cărbune, pulberi organice combustibile, și, în cele mai multe cazuri, și un oxidant, de exemplu oxigen, aer, clor etc. Unii compuși chimici ca ozonul, acetilena, hidrazina, azometanul, oxidul de etilenă, fulminatul de mercur, nitroderivații aromatici, azotatul de amoniu ș.a. pot produce **d.** și fără oxidanți, în anumite condiții de presiune, temperatură, șoc etc. Între **d.** amestecurilor de combustibili cu oxidanți și cele fără oxidanți, nu există diferențe fundamentale. **D.** pot avea loc în amestecuri omogene de gaze, vapori și oxidanți tot sub formă de gaze; în amestecuri eterogene de combustibili ca ceață, pulberi și oxidanți gazoși; sau în amestecuri hibride de oxidanți gazoși, pulberi și combustibili gazoși. De asemenea, **d.** se pot produce în spații închise (recipiente, reactoare, depozite, clădiri ș.a.) sau în spații deschise, în nori de gaze și/sau de vapori combustibili. Caracteristic pentru unde de **d.** este înaintarea frontului flăcării în masa de amestec combustibil, spre deosebire de combustia normală, neexplozivă, la care amestecul combustibil curge (înaintează) spre frontul flăcării. Din această cauză, **d.** presupun flăcări nestaționare. Viteza de **d.**, sau viteza cu care se deplasează frontul flăcării în masa de amestec deflagrant, $w_e$, este superioară cu un ordin de mărime vitezei de ardere $w_f$, cu care se compară totdeauna. Viteza de **d.** a amestecurilor de combustibili cu aerul este de pînă la 10 m/s, iar a celor cu oxigenul de pînă aproape 100 m/s, deci depășește 1/4 din viteza sunetului în aer. Presiunea de **d.** (de explozie) $P$ reprezintă suprapresiunea față de cea inițială a amestecului deflagrant. Creșterea în timp a presiunii de ardere indică desfășurarea procesului. Dar creșterea în timp a presiunii $\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau$ este și o măsură a vitezei de propagare a flăcării și totodată a violenței **d.** Presiunea $p$, în oricare moment al **d.**, se poate determina cu ajutorul legii cubice:

$$p = K\frac{w^3\tau^3 P}{V} \qquad (1)$$

$K$ fiind o constantă specifică fiecărui gaz ($K_G$) sau pulberi ($K_P$), $\tau$ — timpul scurs din momentul inițierii **d.** pînă la atingerea presiunii $p$, și $V$ — volumul în care se produce **d.** $K_G$ sau $K_P$ (în bar. m. s$^{-1}$) pot fi exprimați în alt mod decît legea cubică, astfel:

$$\left(\frac{\mathrm{d}_p}{\mathrm{d}\tau}\right)_{max} \times V^{1/3} = K_G \qquad (2)$$

Variația presiunii de **d.** în funcție de timp este dată în diagrama din fig. 1. Violența **d.** ($\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau_{max}$ reprezintă cel mai mare raport ($a/b$) rezultat din curba creșterii în timp. Este evident că violența **d.** este influențată de o serie de factori, dar mai ales de volumul recipientului, așa cum se vede din fig. 2.

**Factorii care determină violența d.** Producerea și violența **d.**, atunci cînd sînt fenomene necontrolate, sînt datorate și condiționate de numeroși factori, uneori cu efecte cumulate, și care pot clarifica „cazurile deosebite" ale unor accidente industriale sau casnice.

*Influența compoziției, limitele de* **d.** În general, limitele de **d.** sînt mai restrînse și în interiorul celor de inflamabilitate. Limitele de **d.** reprezintă granița de temperatură-presiune a unui raport specific de amestec combustibil-oxidant și separă regiunile de reacție lentă de cele rapide. Ele reprezintă cel mai sărac și cel mai bogat amestec de combustibil dincolo de care nu se mai poate propaga o undă de **d.** În practica industrială se consideră ca limite de **d.** aceleași valori cu limitele de inflamabilitate. Cea mai mare influență asupra violenței

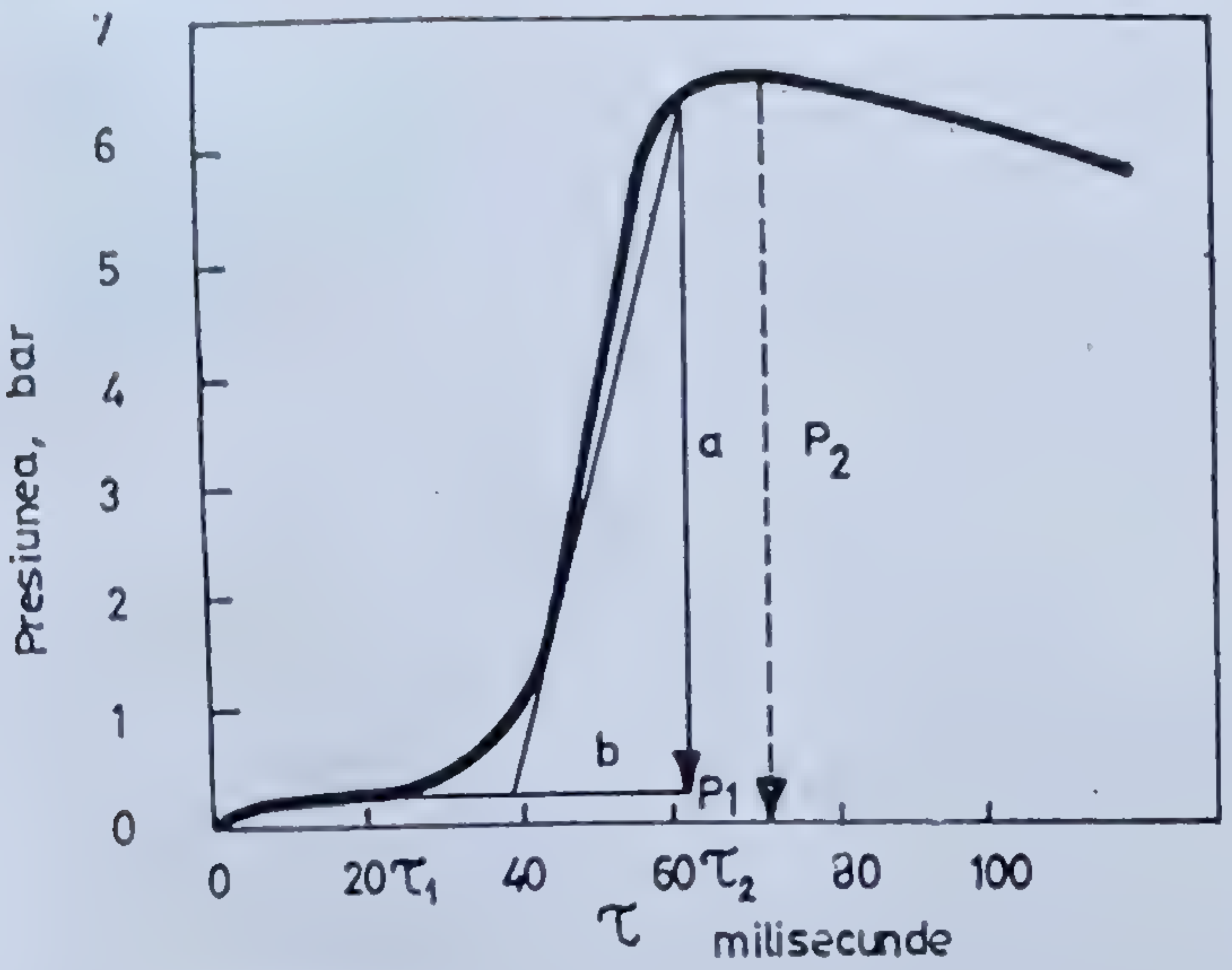


Fig. 1. Variaţia presiunii în funcţie de durata deflagraţiei. Raportul $a/b = (\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_{max}$.

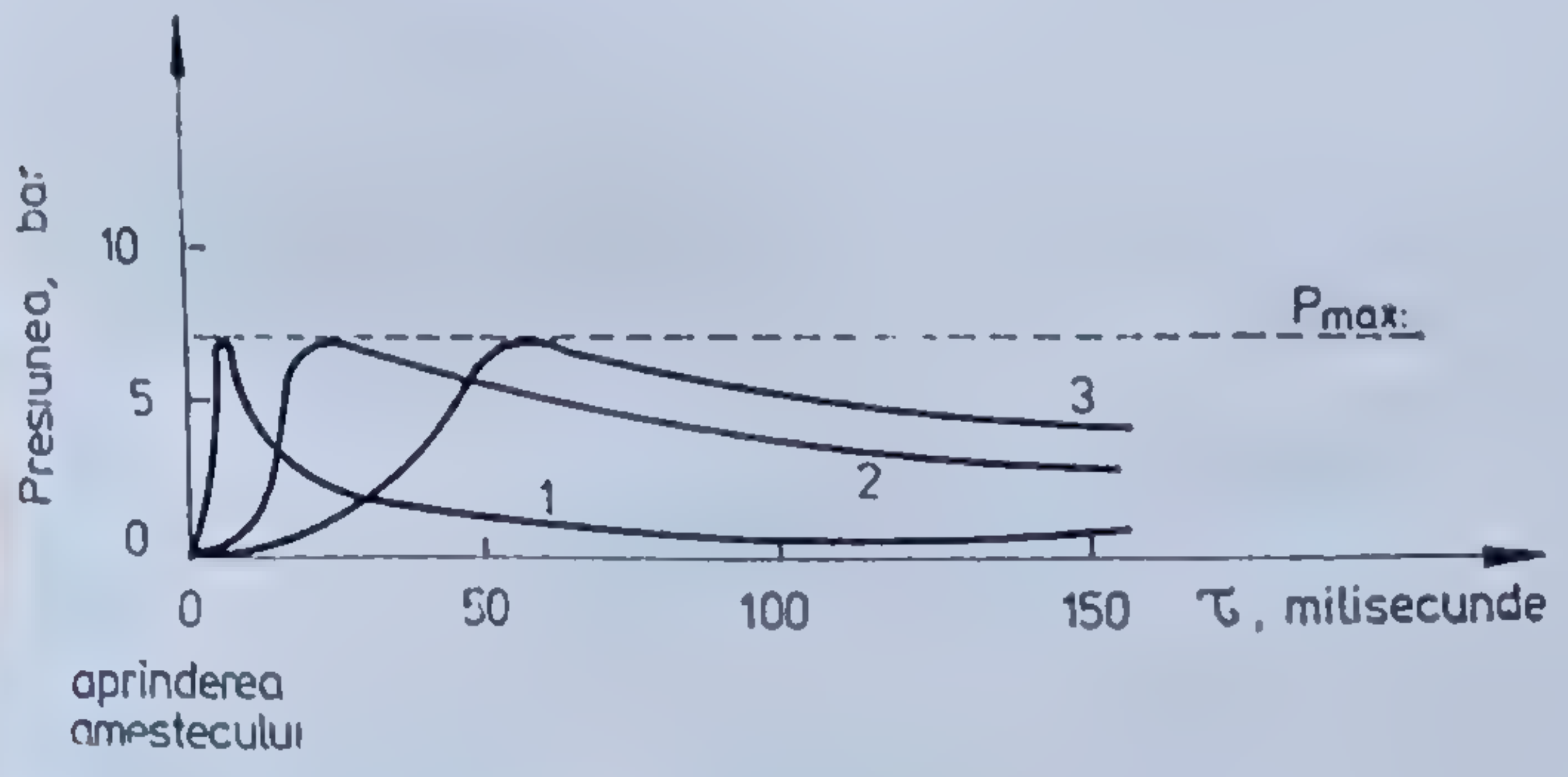


Fig. 2. Influenţa volumului recipientului asupra violenţei deflagraţiei amestecului de propan-aer:

1) $V = 1$ l; $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_{max} = 720$ bar/s; 2) $V = 1\,000$ l; $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_{max} = 75$ bar/s; 3) $V = 20\,000$ l; $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_{max} = 27$ bar/s.

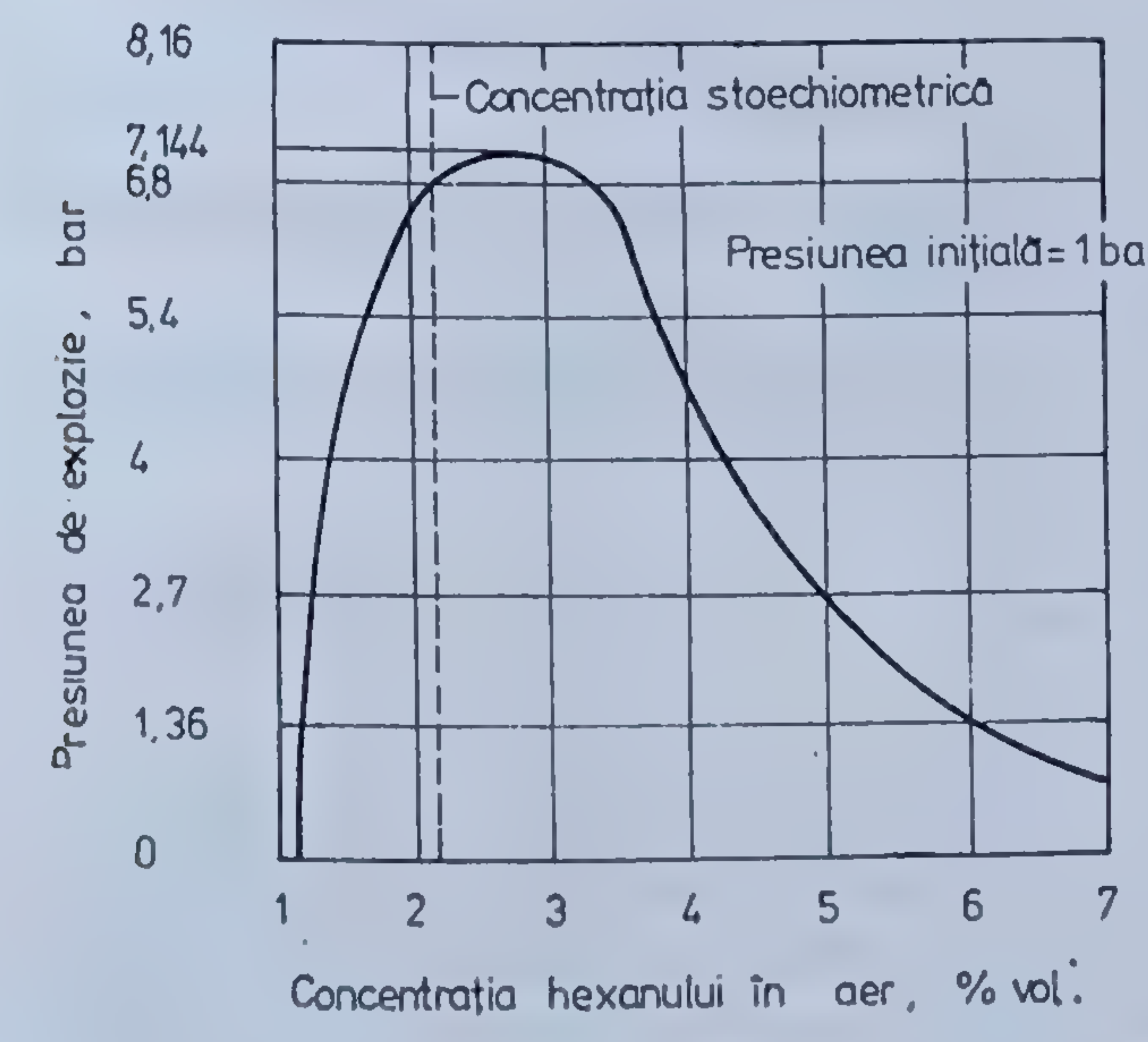


Fig. 3. Variaţia presiunii de deflagraţie a amestecului hexan-aer în funcţie de concentraţie.

d. unui amestec, o are concentraţia de combustibil. Presiunea maximă de d. se obţine cu amestecuri puţin mai bogate decît cele stoechiometrice, aşa cum reiese din fig. 3. Amestecurile metan-aer au $P_{max}$= 74 bar şi $K_G$= bar·m·s$^{-1}$, iar cele de metan cu oxigen au $P_{max}$= 16 bar şi $K_G$ = 2 700 bar·m·s$^{-1}$. Amestecurile de clor cu hidrogen au $P_{max}$ = 8,5 bar, iar $K_G$ = 1 250 bar·m·s$^{-1}$. Presiunile maxime de d. ale unor combustibili cu aer şi cu oxigen sînt date în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Presiunea maximă de deflagraţie a unor combustibili cu aer şi cu oxigen**

| Nr. crt. | Combustibilul | Presiunea maximă de deflagraţie, bar, faţă de presiunea iniţială, $p_i \sim 1$ bar şi $t_i \sim 20$°C | |
|---|---|---|---|
| | | Amestecuri cu aer | Amestecuri cu oxigen |
| 1 | Hidrogen | 7,4 | $2\ H_2 + O_2$; 8,2 |
| 2 | Oxid de carbon | 7,3 | $2\ CO + O_2$; 8,5 |
| 3 | Metan | 7,2 | $CH_4 + O_2$; 14,4 |
| 4 | Acetilenă | 10,3 | $C_2H_2 + O_2$; 13,4 |
| 5 | Etenă | 8,9 | $C_2H_4 + O_2$; 14,2 |
| 6 | Dietileter | 9,2 | $C_4H_{10}O + 6\ O_2$; 14,8 |
| 7 | Oxid de etilenă | 9,9 | |
| 8 | Benzen | 9,0 | |
| 9 | Acetonă | 8,9 | |
| 10 | *n*-Hexan | 8,7 | |
| 11 | *n*-Pentan | 8,7 | |
| 12 | *n*-Butan | 8,6 | |
| 13 | Propenă | 8,6 | |
| 14 | Izooctan | 8,1 | |
| 15 | Alcool etilic | 7,5 | |
| 16 | Butadienă | 7,0 | |
| 17 | Izopren | 6,6 | |
| 18 | Amoniac | 6,0 | |
| 19 | Acid acetic | 5,4 | |
| 20 | Hidrogen sulfurat | 5,0 | |

*Influenţa temperaturii.* Temperatura lărgeşte limitele de d., aşa cum se poate vedea în fig. 4, iar violenţa exploziei unui amestec, la acelaşi conţinut de combustibil, este mai mare la temperatură mai ridicată. Turbulenţa măreşte viteza de ardere şi presiunea maximă de d. cu cca 20% şi violenţa cu inversul valorii lui $K_G$.

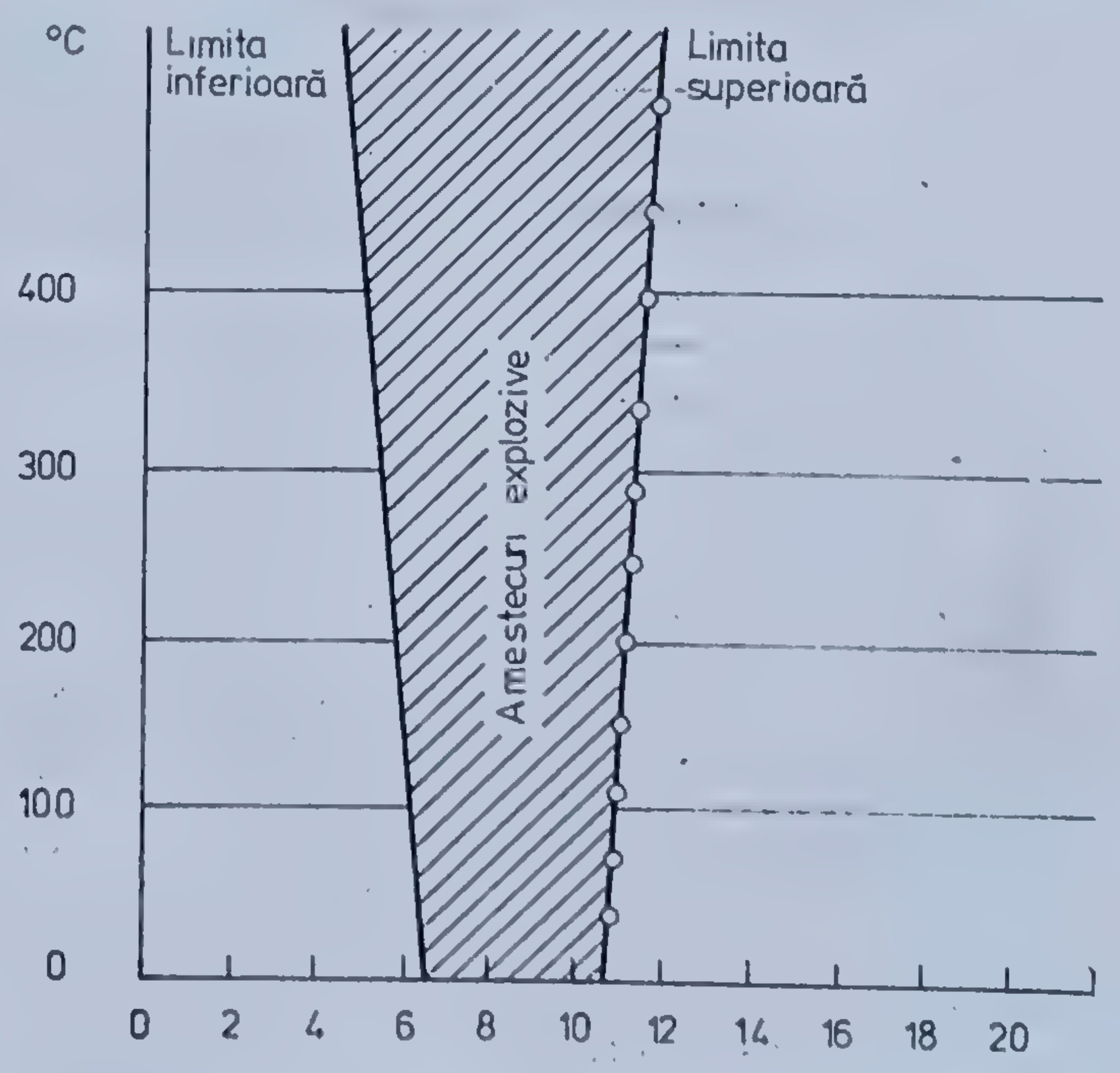


Fig. 4. Variaţia limitelor de deflagraţie cu creşterea temperaturii (abscisa: combustibil/oxidant).

*Forma aparatului.* O influență neașteptată o are forma aparatului în care are loc d. Cele mai importante și neașteptate efecte se observă la aparatele legate între ele prin conducte și în care au loc d. prin propagare în lanț. În asemenea cazuri, presiunea maximă de d. crește cu pînă la 10% față de recipientul în care are loc amorsarea. Violența d. $(dp/d\tau)_{max}$ crește în recipientul în care unda de d. s-a propagat prin conductă, cu de 3 pînă la de 10 ori, funcție de natura amestecului, dar mai ales de diametrul și lungimea conductei de legătură dintre recipienți. Creșterea energiei de amorsare a d. peste energia minimă necesară, mărește presiunea maximă, violența și valoarea lui $K_G$. În privința d. amestecurilor combustibile sub formă de pulberi, comportarea lor este similară cu cea a amestecurilor omogene gazoase, cu mențiunea că influența asupra lui $P_{max}$ și $(dp/d\tau)_{max}$ o are mai ales mărimea medie a particulelor, așa cum se poate observa din fig. 5. Spre deosebire de amestecurile deflagrante omogene gazoase, la amestecurile cu pulberi, energia de amorsare poate să aibă o influență neînsemnată asupra presiunii maxime de d. În tabelul 2 sînt date principalele proprietăți deflagrante ale unor pulberi combustibile.

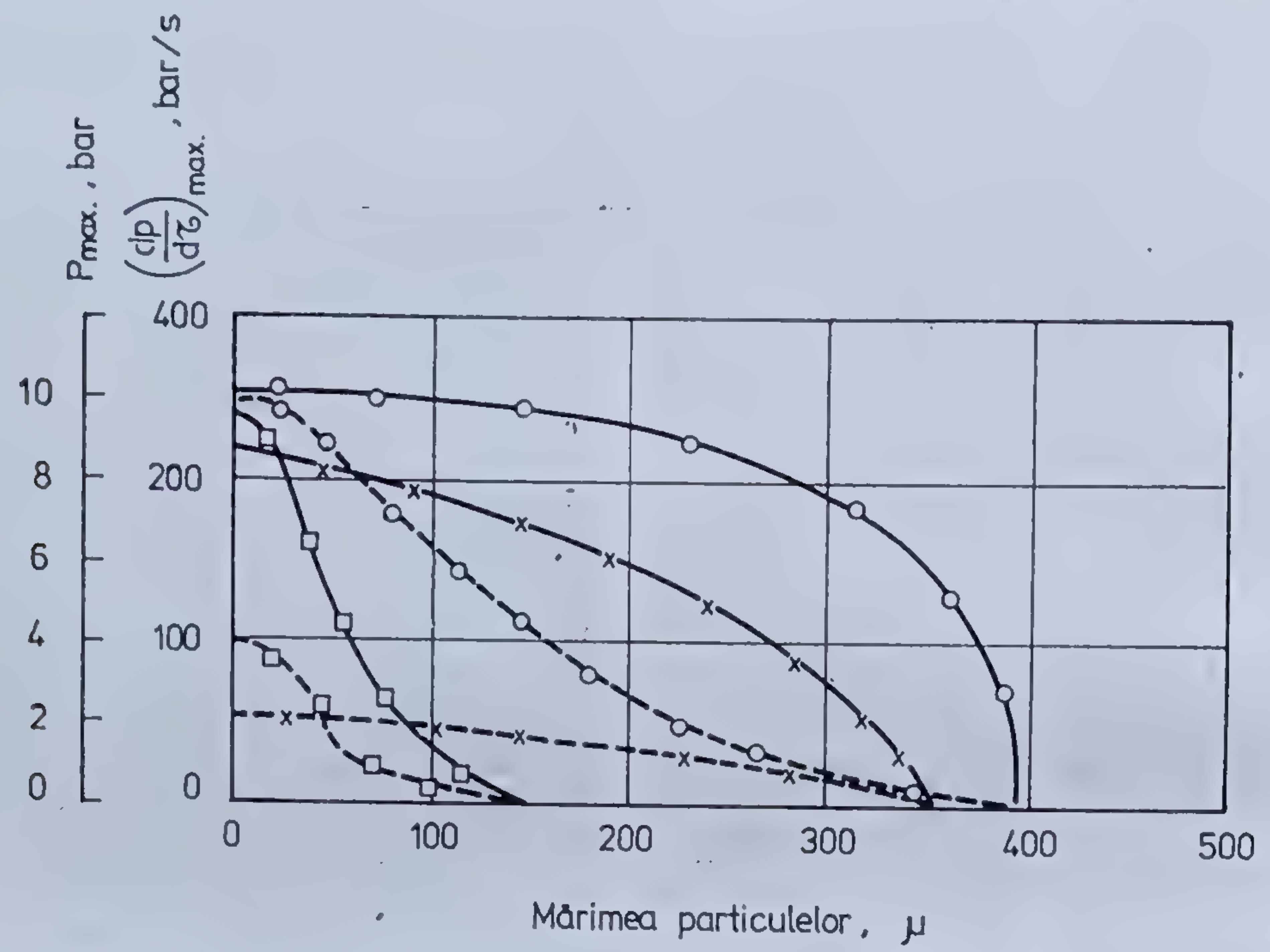


Fig. 5. Influența mărimii medii a particulelor asupra presiunii maxime de deflagrație și a vitezei de creștere a presiunii:
-○-○- $P_{max}$ și ---○---○---$(dp/d\tau)_{max}$ pentru metilceluloză
-□-□- $P_{max}$ și ---□---□---$(dp/d\tau)_{max}$ pentru PVC
-×-×- $P_{max}$ și ---×---×---$(dp/d\tau)_{max}$ pentru propenă

*Tabelul 2*

**Principalele proprietăți deflagrante ale unor pulberi combustibile**

| Nr. crt. | Pulberea | Temperatura minimă de aprindere (în nor) °C | Concentrația minimă de deflagrație g/l | Presiunea maximă de deflagrație bar | Energia minimă de aprindere mJ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Acid adipic | 550 | 0,035 | 6,55 | 60 |
| 2 | Aluminiu atomizat | 650 | 0,045 | 5,79 | 50 |
| 3 | Aspirină | 550 | 0,015 | 6,0 | 16 |
| 4 | Acid benzoic | 600 | 0,011 | 6,55 | 12 |
| 5 | Caprolactamă | 430 | 0,070 | 5,44 | 60 |
| 6 | Cărbune activ | 270 | 0,100 | 6,34 | — |
| 7 | Carboximetilceluloză | 460 | 0,060 | 8,96 | 140 |
| 8 | Cafea | 360 | 0,085 | 2,62 | 160 |
| 9 | Plută | 460 | 0,035 | 6,62 | 35 |
| 10 | Bisfenol A | 570 | 0,012 | 5,58 | 11 |
| 11 | Lignit | 450 | 0,030 | 6,48 | 30 |
| 12 | Metilceluloză | 360 | 0,030 | 9,17 | 20 |
| 13 | Poliacrilamidă | 410 | 0,040 | 5,86 | 30 |
| 14 | Polietenă | 390 | 0,020 | 5,51 | 10 |
| 15 | Polistiren | 500 | 0,020 | 6,89 | 15 |
| 16 | PVC | 670 | nu se aprinde | 2,82 | — |
| 17 | Vitamina C | 460 | 0,070 | 6,06 | 60 |
| 18 | Făină de grîu | 380 | 0,050 | 7,51 | 50 |
| 19 | Rumeguș de lemn | 430 | 0,050 | 6,48 | 20 |
| 20 | Stearat de zinc | 315 | 0,020 | 5,51 | 10 |

**D. primare și secundare în pulberi.** D. pulberilor combustibile, în halele industriale în care se lucrează cu substanțe solide sub formă de praf, pot provoca suflarea (dispersia) prafului depozitat la interior sau prin scuturarea clădirii (din cauza exploziei), și formarea unor nori de pulberi. Din cauza flăcărilor, prezente deja din prima explozie, se poate produce a doua **d.** sau incendii, generare de gaze toxice ș.a. Presiunea maximă de **d.** în pulberi este dată de relația (3), iar notațiile sînt cele din fig. 1 :

$$P_{max} = P_2 - P_1 \tag{3}$$

Presiunea de **d.** reală este însă dată de relația :

$$P_{max} = P_0 (P_2 - P_1)(P_0 + P_1) \tag{4}$$

deoarece creșterea de presiune observată este superioară celei reale. Violența **d.** $(\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_{max} = a/b$, trebuie calculată, ca și în ecuația (4), cu ajutorul relației :

$$(P_2 - P_1)(\tau_2 - \tau_1) = (\mathrm{d}p/\mathrm{d}\tau)_{max} \tag{5}$$

**D. în amestecuri hibride.** În ceea ce privește comportarea amestecurilor hibride s-a constatat că deși nici unul din amestecurile gaz-aer (oxigen) și pulbere-aer (oxigen) nu se găsesc peste limita inferioară de **d.**, prin amestecarea lor se poate ajunge la un amestec exploziv. Relația dintre limita inferioară de **d.** a pulberilor în amestecuri hibride $(L_i)_{P-H}$ și concentrația gazului, $C_G$ în aerul de combustie, a cărui limită inferioară de **d.** este $(L_i)_G$, este :

$$(L_i)_{P-H} = (L_i)_P/(L_i)_G^2\,[C_G - (L_i)_G]^2 \tag{6}$$

Totodată, s-a constatat că în cazul amestecurilor hibride, o pulbere în amestec cu aerul, a cărei concentrație se găsește sub limita inferioară de **d.**, poate fi făcută să explodeze prin adaus de gaz combustibil. Energia minimă de aprindere a amestecurilor hibride scade și se apropie de cea a gazului cu care este amestecat, cu cît concentrația acestuia crește. În acest caz intervine și un al treilea factor, și anume *durata scînteii de aprindere.* În cazul amestecurilor hibride, gazele sau vaporii combustibili adăugați unor pulberi (amestecate cu aer) care, chiar cu energie de aprindere puternică nu pot fi făcute să explodeze, pot deveni deflagrante. Violența **d.** amestecului hibrid crește cu cît viteza de ardere a gazului este mai mică.

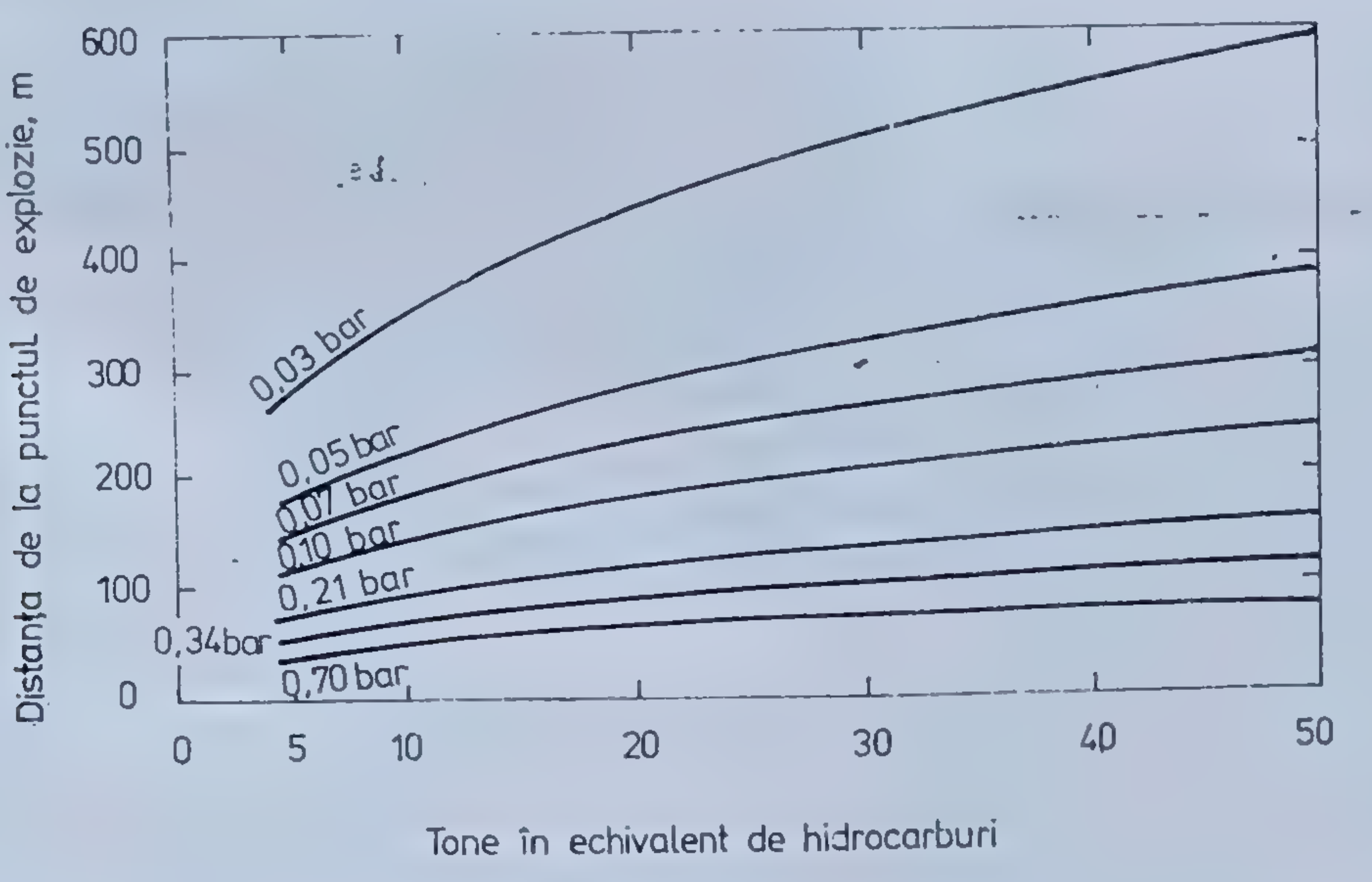


Fig. 6. Presiunea maximă de deflagrație la diferite distanțe de punctul de amorsare (eficiența 2%).

**D. în nori de vapori combustibili.** Scăparea în atmosferă a unor cantități mari de gaze sau vapori combustibili, de 5—50 t și amestecarea lor cu aerul prin difuziune, urmată de aprinderea lor dintr-o anumită sursă, poate produce **d.** catastrofale, cu victime și distrugeri ale instalațiilor tehnologice. În accidentele menționate în literatura de specialitate, au fost identificate peste 30 substanțe organice care au format nori de vapori explozivi ; sînt citate mai ales hidrocarburile $C_2—C_6$ și dintre acestea, ca cele mai periculoase, hidrocarburile $C_3—C_4$. Aprinderea norului de vapori combustibili se face din diverse surse chiar din instalațiile tehnologice : de la cuptoare cu foc deschis, scîntei, electricitate statică, conducte cu temperaturi ridicate imperfect izolate etc. Flacăra pătrunde ca o undă sferică în nor, producînd un zgomot caracteristic și creșterea instantanee a presiunii. În zona de amorsare, presiunea ajunge la 75 kPa timp de 20 milisecunde, descrescînd apoi treptat cu distanța față de punctul de amorsare (v. fig. 6). Presiunile mai mari de 35 kPa sînt periculoase pentru personalul de exploatare și distrug instalațiile tehnologice, clădirile, estacadele, rezervoarele ș.a. După 3 pînă la 10 min de la producerea scăpării hidrocarburilor în mediul înconjurător, **d.** norilor de vapori explozivi angajează participarea la explozie a cel puțin 2% din cantitatea totală, care la 5 t reprezintă 100 kg, sau cca 1 t în echivalent trotil, ceea ce evident este destul de mult și explică pagubele produse. O dată norul de vapori explozivi format, nu există posibilitatea de a fi făcut inofensiv prin împrăștiere în atmosferă, inhibare sau prin alte metode.

**Măsuri pentru evitarea producerii sau pentru evitarea efectelor și extinderii d.** Principala măsură este evitarea pe cît posibil ca în mediul de lucru, în instalații, utilaje, clădiri ș.a. să se lucreze cu amestecuri deflagrante. Una din căile larg folosite în industrie este inertizarea amestecurilor deflagrante cu gaze incombustibile, mai ales cu azot, dioxid de carbon, prafuri sau pulberi inerte, vapori de apă etc. Prin scăderea conținutului de oxigen al amestecurilor deflagrante (v. tabelul 3), ca urmare a diluării cu gaz inert, aprinderea lor nu mai este posibilă. În același mod se poate proceda și la inertizarea pulberilor, cu mențiunea că pe lîngă reducerea concentrației în oxigen, prin diluarea cu azot sau dioxid de carbon, se mai pot umidifica cu apă sau adăuga pulberi inerte de carbonat de magneziu, carbonat de calciu, clorură de sodiu, hidrogenocarbonat de sodiu sau combinații de diluanți solizi și inertizanți gazoși. Prin inertizare se poate proceda și la evacuarea completă a amestecului deflagrant din aparatele

*Tabelul 3*

**Conţinutul maxim de oxigen pentru inertizarea amestecurilor de combustibil-aer, cu azot sau dioxid de carbon, la temperatura şi presiunea ambiantă**

| Nr. crt. | Combustibilul | Conţinutul maxim de $O_2$ (%vol.) în amestec | |
|---|---|---|---|
| | | aer/azot | aer/dioxid de carbon |
| | *Gaze şi vapori* | | |
| 1 | Alcool metilic | 10,0 | 13,5 |
| 2 | Alcool etilic | 10,5 | 13,0 |
| 3 | Acetonă | 13,5 | 15,5 |
| 4 | Benzen | 11,0 | 14,0 |
| 5 | Butadienă | 10,0 | 13,0 |
| 6 | *n*-Butan | 12,0 | 14,5 |
| 7 | *i*-Butan | 12,0 | 15,0 |
| 8 | Ciclopropan | 11,5 | 14,0 |
| 9 | Etan | 11,0 | 13,0 |
| 10 | Etenă | 10,0 | 11,5 |
| 11 | Hexan | 12,0 | 14,5 |
| 12 | Hidrogen | 5,0 | 6,0 |
| 13 | Metan | 12,0 | 14,5 |
| 14 | Oxid de carbon | 5,5 | 6,0 |
| 15 | Propan | 11,5 | 14,0 |
| 16 | Propenă | 11,5 | 14,0 |
| | *Pulberi* | | |
| 17 | Anhidridă ftalică | | 14,5 |
| 18 | Hexametilentetramină | | 14,5 |
| 19 | Lignină | | 17,0 |
| 20 | Plută | | 14,0 |
| 21 | Polietenă | | 13,0 |
| 22 | Sulf | | 11,0 |

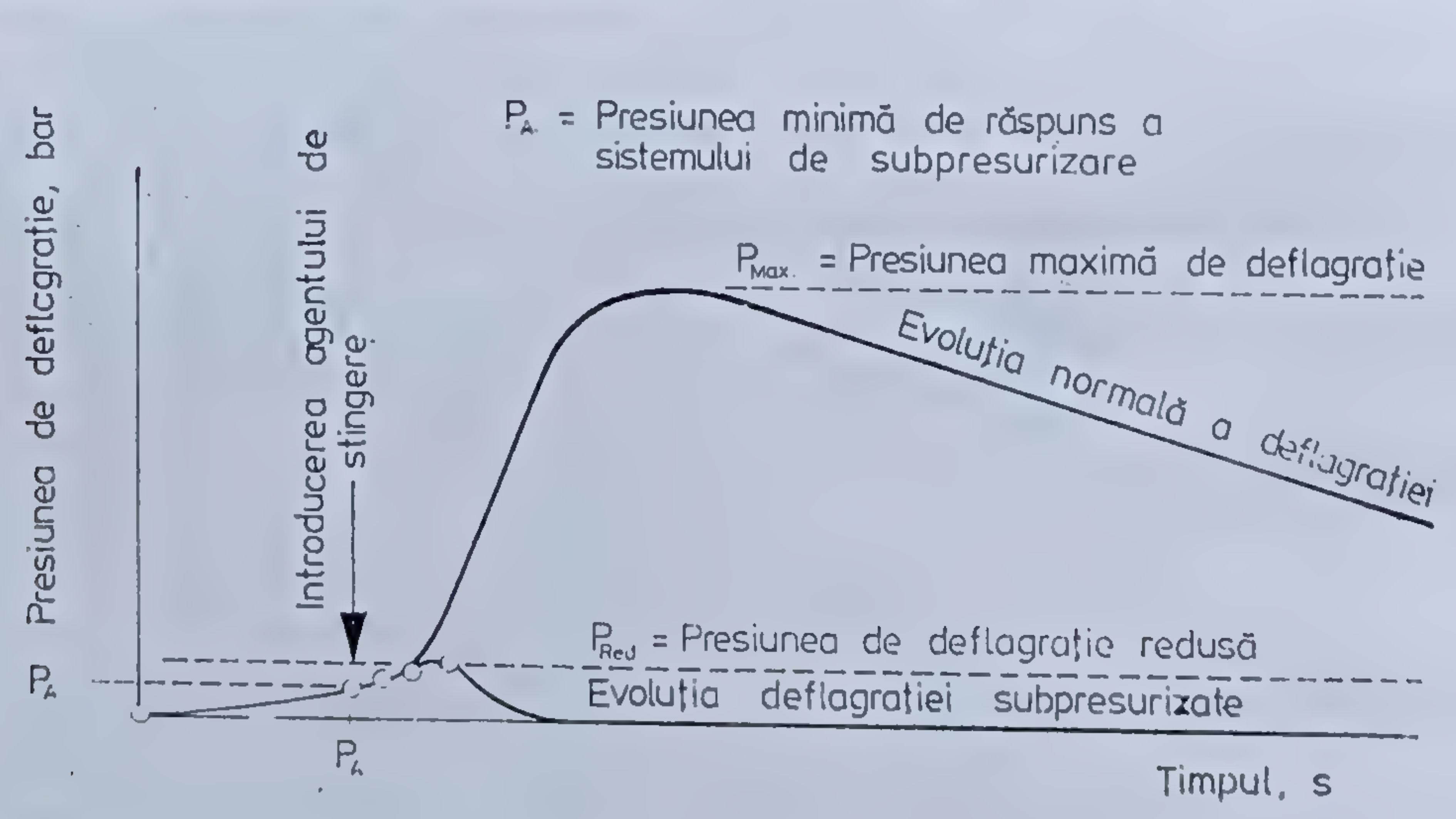


Fig. 7. Evoluţia normală şi subpresurizată a presiunii într-un recipient în care s-a iniţiat o deflagraţie.

şi utilajele tehnologice, urmată de introducerea aerului, pentru a permite intrarea personalului de intervenţie.

**Dispozitive şi procedee pentru prevenirea, limitarea urmărilor şi a extinderii d.** Instalaţiile care lucrează cu gaze, vapori, lichide sau pulberi combustibile, trebuie să fie prevăzute după caz cu : aparate şi procedee care previn producerea, micşorează sau anulează intensitatea **d.** ; aparate şi procedee care limitează urmările sau extinderea **d.** Din prima categorie fac parte procedeele de inertizare, de inhibare, de subpresurizare, stingătoarele rapide, coşurile de dispersie şi faclele, detectoarele de fum şi de flăcări, analizoarele din mediul de lucru etc. În cea de a doua categorie se încadrează clapetele de explozie, discurile de rupere, opritoarele de flăcări şi de propagare a **d.**, închizătoarele hidraulice ş.a.

*Subpresurizarea* este procedeul prin care se împiedică atingerea presiunii maxime de **d.** din utilaje sau clădiri, prin folosirea unor mijloace de stingere sau inhibare adecvate, chiar din faza de început. În fig. 7 este dată evoluţia normală şi subpresurizată a presiunii într-un recipient în care s-a iniţiat o **d.** Instalaţiile de subpresurizare se compun din detectoarele de **d.**, sistemul de stingere (cu rezervorul de substanţă, ventilele rapide şi duzele de pulverizare) şi agenţii de stingere (compuşi halogenaţi, pulberi, apă etc.).

*Depresurizarea.* Dispozitivele de depresurizare reduc presiunea de **d.** de la cea maximă , care se obţine în mod obişnuit în vase închise, pînă la un nivel la care instalaţia poate rezista fără accidente mecanice. Depresurizarea în caz de **d.** se aplică unor anumite categorii de instalaţii şi utilaje, la care produsele golite în atmosfera înconjurătoare nu sînt foarte periculoase, ca de exemplu : filtre, mori, cicloane, unele reactoare, camere focale etc. Depresurizarea se face fie prin deschiderea unor clapete, fie cu discuri de rupere. Acestea din urmă au avantajul unei etanşări perfecte, dar după rupere lasă instalaţia în legătură directă cu atmosfera. Dimensionarea secţiunilor de depresurizare se face astfel ca viteza de golire să asigure o depăşire a presiunii în caz de **d.** care să nu pună echipamentele în primejdie.

*Opritoarele de flăcări* sînt aparate de siguranţă destinate stingerii flăcărilor din conducte şi aerisiri, capabile să răcească o flacără mişcătoare de **d.** şi gazele de ardere, sub temperatura de aprindere a amestecului de gaze proaspete la cealaltă parte a aparatului. În general, ele sînt construite pentru rezistenţă la **d.**, împotriva întoarcerii flăcării, rezistenţă la detonaţii şi pentru scopuri speciale (pe conducte subterane, deversoare etc.). În fig. 8 sînt prezentate două tipuri de opritoare de flacără şi casetele interioare din platbandă gofrată (3 bucăţi de 25—80 mm lăţime în fiecare opritor). Se construiesc opritoare de flăcări şi cu alte umpluturi (inele Raschig, site etc.). *Dispozitivele de siguranţă pentru facle* sînt de două feluri : închideri moleculare şi închideri hidraulice. *Închiderile moleculare* sînt dispozitive care previn intrarea aerului în coşurile

*Tabelul 3*

**Conținutul maxim de oxigen pentru inertizarea amestecurilor de combustibil-aer, cu azot sau dioxid de carbon, la temperatura și presiunea ambiantă**

| Nr. crt. | Combustibilul | Conținutul maxim de $O_2$ (%vol.) în amestec | |
|---|---|---|---|
| | | aer/azot | aer/dioxid de carbon |
| | *Gaze și vapori* | | |
| 1 | Alcool metilic | 10,0 | 13,5 |
| 2 | Alcool etilic | 10,5 | 13,0 |
| 3 | Acetonă | 13,5 | 15,5 |
| 4 | Benzen | 11,0 | 14,0 |
| 5 | Butadienă | 10,0 | 13,0 |
| 6 | *n*-Butan | 12,0 | 14,5 |
| 7 | *i*-Butan | 12,0 | 15,0 |
| 8 | Ciclopropan | 11,5 | 14,0 |
| 9 | Etan | 11,0 | 13,0 |
| 10 | Etenă | 10,0 | 11,5 |
| 11 | Hexan | 12,0 | 14,5 |
| 12 | Hidrogen | 5,0 | 6,0 |
| 13 | Metan | 12,0 | 14,5 |
| 14 | Oxid de carbon | 5,5 | 6,0 |
| 15 | Propan | 11,5 | 14,0 |
| 16 | Propenă | 11,5 | 14,0 |
| | *Pulberi* | | |
| 17 | Anhidridă ftalică | | 14,5 |
| 18 | Hexametilentetramină | | 14,5 |
| 19 | Lignină | | 17,0 |
| 20 | Plută | | 14,0 |
| 21 | Polietenă | | 13,0 |
| 22 | Sulf | | 11,0 |

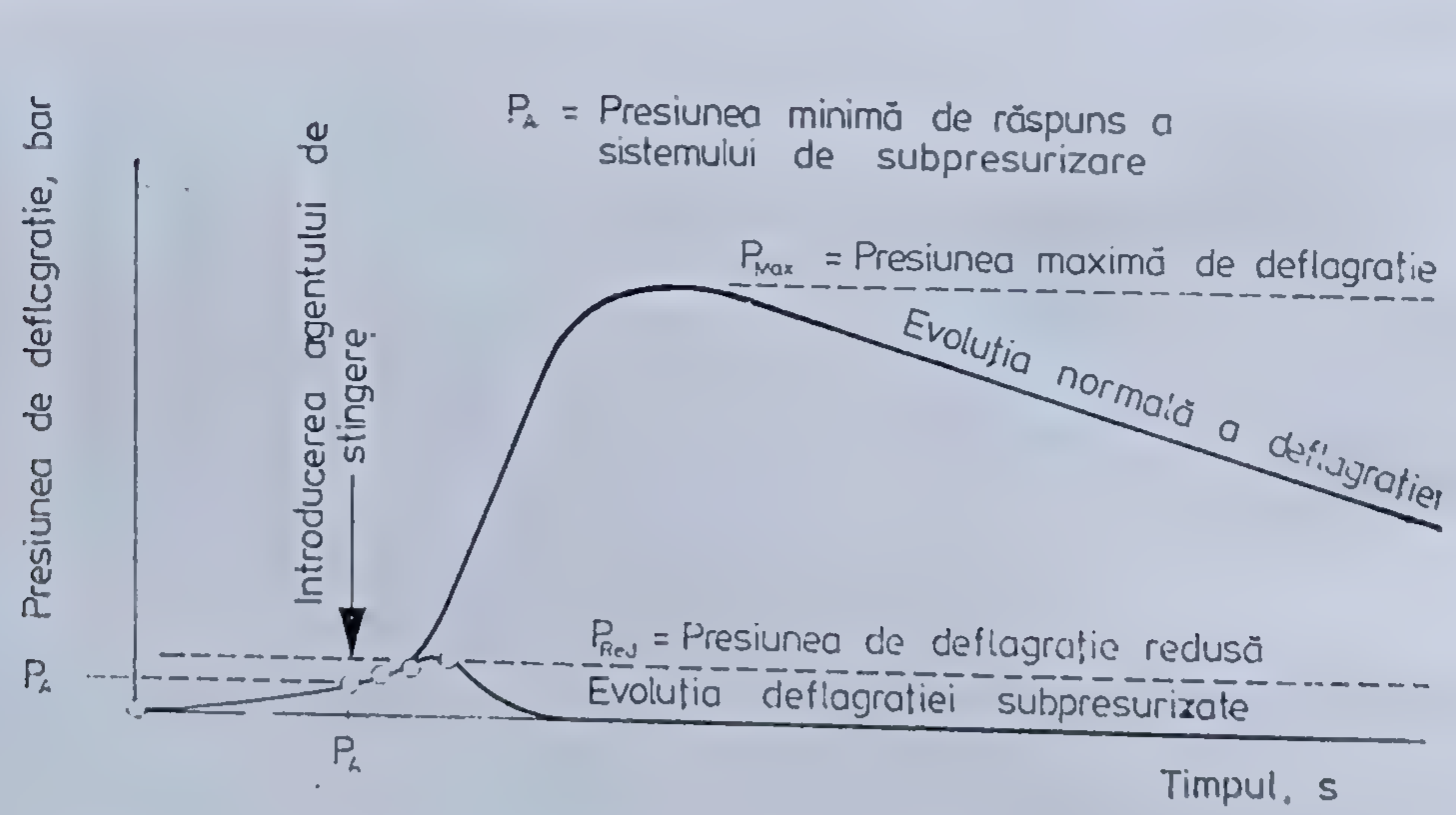


Fig. 7. Evoluția normală și subpresurizată a presiunii într-un recipient în care s-a inițiat o deflagrație.

și utilajele tehnologice, urmată de introducerea aerului, pentru a permite intrarea personalului de intervenție.

**Dispozitive și procedee pentru prevenirea, limitarea urmărilor și a extinderii d.** Instalațiile care lucrează cu gaze, vapori, lichide sau pulberi combustibile, trebuie să fie prevăzute după caz cu : aparate și procedee care previn producerea, micșorează sau anulează intensitatea **d.** ; aparate și procedee care limitează urmările sau extinderea **d.** Din prima categorie fac parte procedeele de inertizare, de inhibare, de subpresurizare, stingătoarele rapide, coșurile de dispersie și faclele, detectoarele de fum și de flăcări, analizoarele din mediul de lucru etc. În cea de a doua categorie se încadrează clapetele de explozie, discurile de rupere, opritoarele de flăcări și de propagare a **d.**, închizătoarele hidraulice ș.a.

*Subpresurizarea* este procedeul prin care se împiedică atingerea presiunii maxime de **d.** din utilaje sau clădiri, prin folosirea unor mijloace de stingere sau inhibare adecvate, chiar din faza de început. În fig. 7 este dată evoluția normală și subpresurizată a presiunii într-un recipient în care s-a inițiat o **d.** Instalațiile de subpresurizare se compun din detectoarele de **d.**, sistemul de stingere (cu rezervorul de substanță, ventilele rapide și duzele de pulverizare) și agenții de stingere (compuși halogenați, pulberi, apă etc.).

*Depresurizarea.* Dispozitivele de depresurizare reduc presiunea de **d.** de la cea maximă , care se obține în mod obișnuit în vase închise, pînă la un nivel la care instalația poate rezista fără accidente mecanice. Depresurizarea în caz de **d.** se aplică unor anumite categorii de instalații și utilaje, la care produsele golite în atmosfera înconjurătoare nu sînt foarte periculoase, ca de exemplu : filtre, mori, cicloane, unele reactoare, camere focale etc. Depresurizarea se face fie prin deschiderea unor clapete, fie cu discuri de rupere. Acestea din urmă au avantajul unei etanșări perfecte, dar după rupere lasă instalația în legătură directă cu atmosfera. Dimensionarea secțiunilor de depresurizare se face astfel ca viteza de golire să asigure o depășire a presiunii în caz de **d.** care să nu pună echipamentele în primejdie.

*Opritoarele de flăcări* sînt aparate de siguranță destinate stingerii flăcărilor din conducte și aerisiri, capabile să răcească o flacără mișcătoare de **d.** și gazele de ardere, sub temperatura de aprindere a amestecului de gaze proaspete la cealaltă parte a aparatului. În general, ele sînt construite pentru rezistență la **d.**, împotriva întoarcerii flăcării, rezistență la detonații și pentru scopuri speciale (pe conducte subterane, deversoare etc.). În fig. 8 sînt prezentate două tipuri de opritoare de flacără și casetele interioare din platbandă gofrată (3 bucăți de 25—80 mm lățime în fiecare opritor). Se construiesc opritoare de flăcări și cu alte umpluturi (inele Raschig, site etc.). *Dispozitivele de siguranță pentru facle* sînt de două feluri : închideri moleculare și închideri hidraulice. *Închiderile moleculare* sînt dispozitive care previn intrarea aerului în coșurile faclelor, în perioadele de lipsă de gaze reziduale spre ardere. Se montează imediat sub capul de faclă (arzătorul faclei) și au o insuflare permanentă cu gaz lipsit de oxigen (azot, dioxid de carbon, gaz metan ș.a.). Ele sînt de mai multe tipuri constructive (fig. 9). *Închiderile hidraulice* sînt ventile pentru presiune joasă, care permit trecerea gazului numai într-o singură direcție, fiind în același timp și excelente opritoare de flăcări.

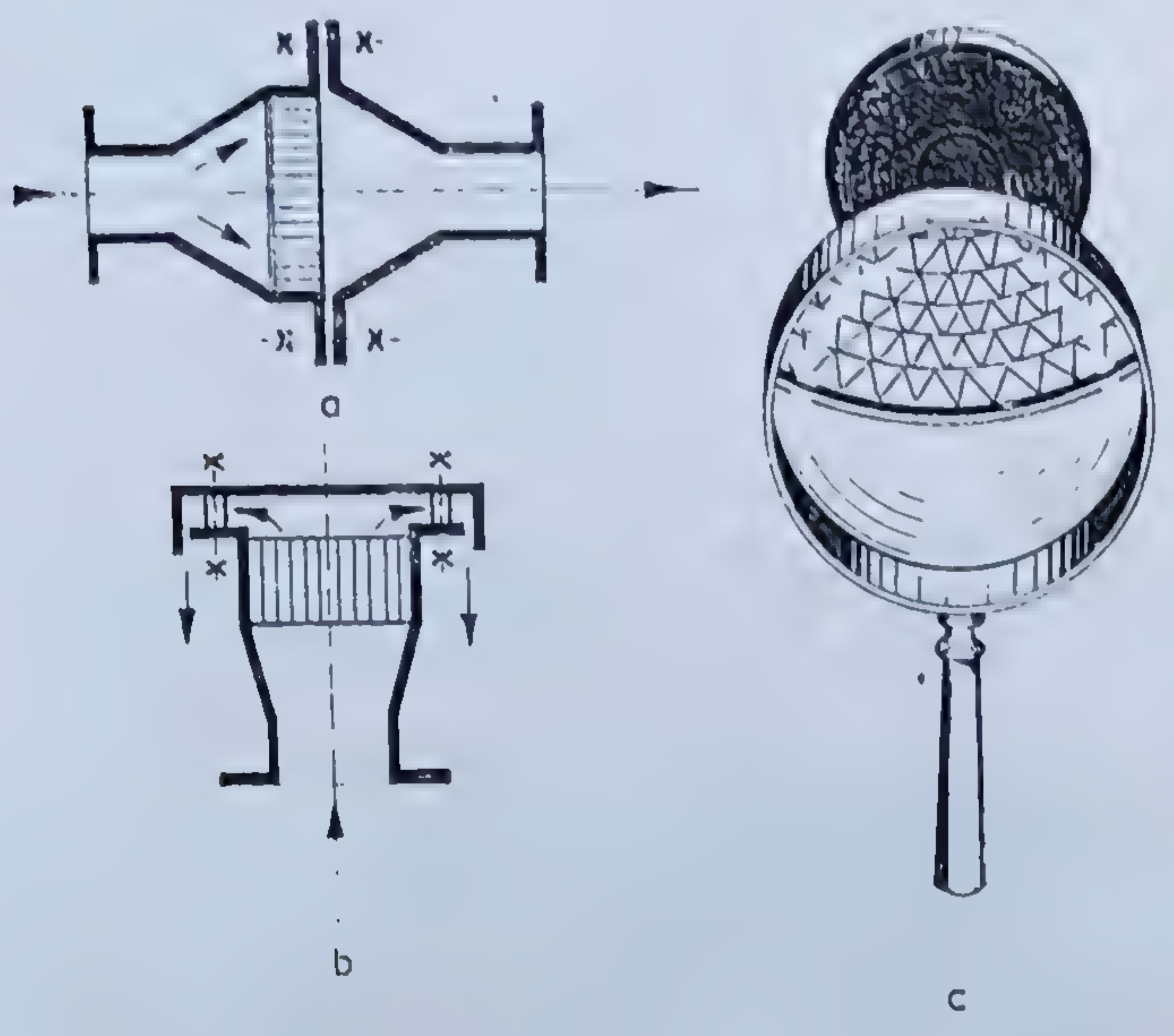


Fig. 8. Opritoare de flacără cu umplutură de platbandă gofrată, pentru montaj pe conducte (*a*) sau pe aerisiri și purje (*b*), și caseta din platbandă gofrată în triunghi (*c*).

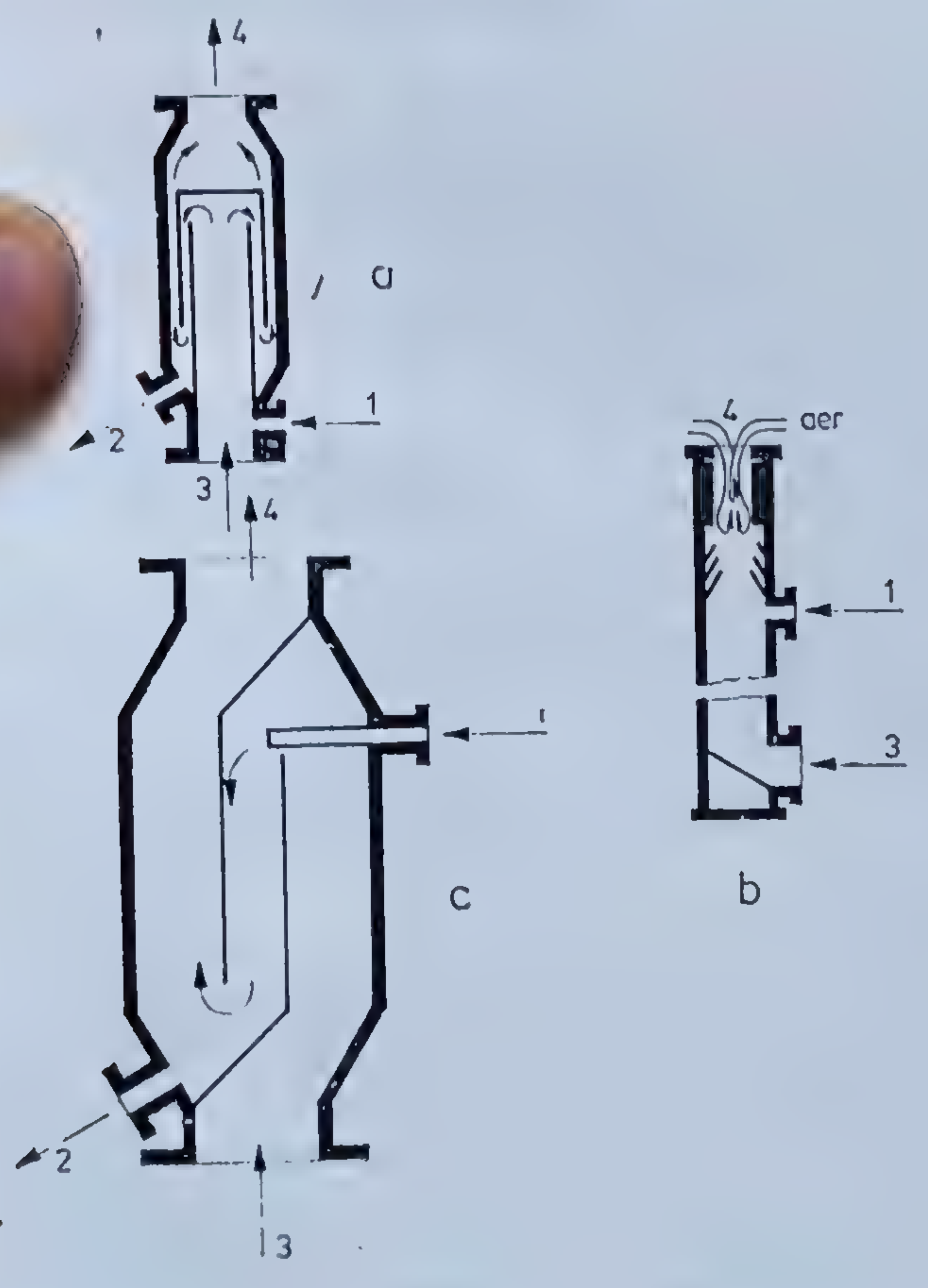


Fig. 9. Închideri moleculare:
*a* — cu clopot; *b* — închidere fluidică; *c* — închidere cu șicană; *1* — intrare gaz de închidere moleculară; *2* — purje de lichid; *3* — intrare principală de gaz; *4* — ieșire gaz la faclă.

*Bibl.*: Lewis, B., von Elbe, G., *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Academic Press Inc. Publishers, New York, 1961; Freytag, H. H., *Handbuch der Raumexplosionen*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Bergstr, 1965; Palmer, N. K., *Dust Explosions and Fires*, Chapman and Haal, London, 1973; Glassman, Irvin, *Combustion*, Academic Press Inc. Publ. 1977; Bartknecht, W., *Explosionen*, Springer Verlag, Berlin, 1978; Cârloganu, C., *Introducere în ingineria reactoarelor chimice*, București, Ed. Tehnică, 1980; Vervalin, H. Charles, *Fire Protection Manual*, Gulf Publishing Co. Houston, 1985; Cârloganu, C., *Combustii rapide în gaze și în pulberi*, Ed. Tehnică, 1986.

**DEFLECTOR DE PICĂTURI**, separator de ceață, „demister”, dispozitiv pentru reținerea picăturilor lichide antrenate de vaporii din coloanele de fracționare. Este constituit dintr-un strat de sîrmă împletită (tricotată) în mod special: are înălțimea de 10—15 cm, spații libere 95—98%, densitatea aparentă cca 200 kg/m³, și oferă o suprafață de contact de 350—400 m²/m³. Sîrma are grosimea pînă la 0,25 mm și poate fi de oțel obișnuit, oțel inoxidabil, aluminiu etc. Reținerea statică este de cca 10% față de greutatea deflectorului sau mai puțin de 2% din volumul acestuia. Deflectorul se instalează la vîrful coloanelor de fracționare pentru reținerea picăturilor antrenate de gazele (vaporii) degajate sau aspirate (în sistemele de vid) sau deasupra intrării conductei de transfer (din cuptor) în coloană (v. *Distilarea atmosferică și în vid a țițeiului*). De exemplu, la distilarea în vid a păcurii pentru obținerea fracțiilor de uleiuri, în coloanele mici cu diametrul pînă la 1,2 m, se poate folosi un deflector constituit dintr-un tub de sîrmă tricotată, aplatisat, înfășurat sub formă de spirală. În cazul coloanelor mari, deflectorul se confecționează din segmenți care pot fi introduși în coloană prin gura de vizitare. Suportul deflectorului nu trebuie să acopere mai mult de 10% din secțiunea coloanei. În acest scop, stratul de sîrmă se fixează pe un suport adecvat din fier lat plasat pe muche. Segmenții trebuie legați între ei cu sîrmă mai groasă, fără goluri între muchiile lor. Vaporii care trec prin deflector sînt siliți să-și schimbe direcția de mai multe ori. De exemplu, o picătură de lichid antrenată lovește suprafața sîrmelor, se întoarce în jos și întîlnește un spațiu capilar între două fire ale deflectorului. Aici se colectează lichidul care se scurge în jos. Picăturile se detașează și cad cînd devin destul de mari, putînd învinge tensiunea superficială a lichidului și viteza vaporilor ascendenți. Eficacitatea variază cu viteza vaporilor și este maximă pentru viteza de cca 2—3 m/s (fig. 1). La viteze mici eficacitatea scade repede deoarece picăturile au tendință de a trece printre firele de sîrmă. La viteze prea mari se produce fenomenul de înecare a coloanei, iar lichidul acumulat este parțial antrenat. Căderea de presiune prin deflector, care depinde de proporția de lichid antrenat,

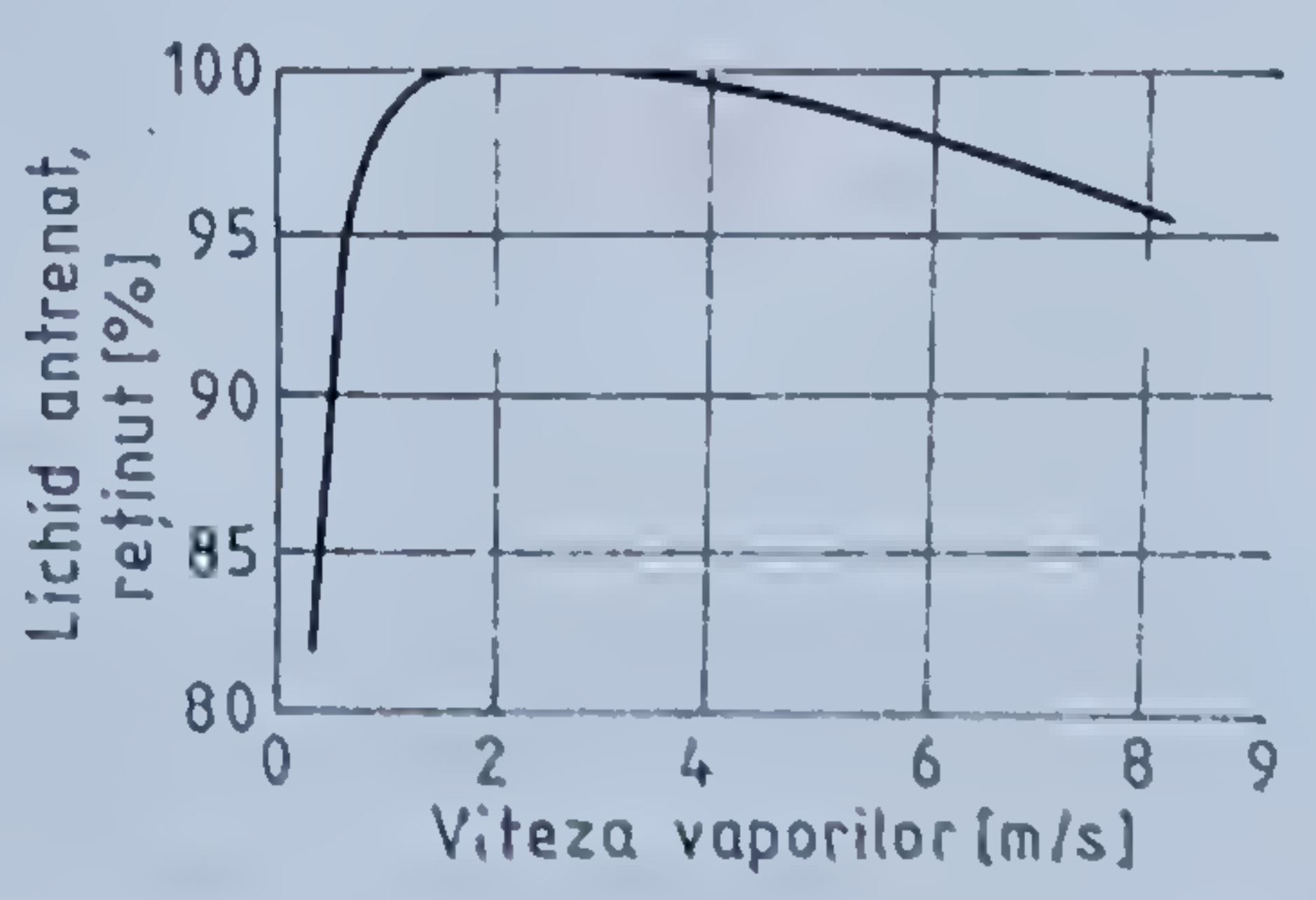


Fig. 1. Variația capacității de reținere a antrenărilor prin deflectorul de picături în funcție de viteza vaporilor.

de viteza vaporilor și de structura împletiturii, nu depășește în general 25 mm $H_2O$. Pentru a preveni înfundarea deflectorului cu particule asfaltoase sau de cocs și formarea de canale, adesea se recurge la o stropire continuă a sitei pentru îndepărtarea depunerilor. Stropirea se face cu o fracție convenabilă sau cu distilatul total cînd este cazul. Cantitatea de ulei de spălare poate fi, de exemplu, pînă la 10—15% față de alimentarea coloanei. Sub deflector se poate monta un taler prevăzut cu o cutie de colectare. Uleiul de spălare conținînd picăturile antrenate se scurge pe talerul colector, unde se acumulează. O parte din lichidul acumulat servește pentru spălare, iar cealaltă parte deversează în coloană sau este scoasă din instalație și dirijată la cracarea termică (cocsare) sau se introduce în combustibil. Prin folosirea **d. de p.** se evită impurificarea distilatului cu părțile reziduale din materia primă sau se poate mări concomitent capacitatea de prelucrare. De exemplu, în cazul unei coloane de vid pentru ulei, montarea unui deflector a permis mărirea prelucrării cu 20% și îmbunătățirea calității distilatelor brute, ceea ce a făcut posibilă o economie considerabilă de produse chimice și de pămînt decolorant. Concomitent s-a obținut o îmbunătățire a culorii și scăderea pînă la jumătate sau chiar mai mare a cifrei de cocs a uleiului rezultat. Totodată, punctul de înmuiere al masei asfaltoase crește din cauză că se poate distila o proporție mai mare de ulei greu fără antrenări de asfalt. În condiții normale de exploatare, durata de funcționare a unui deflector este de cel puțin un an. În general, deflectorul uzat (înfundat cu depuneri) nu mai poate fi curățat și refolosit, fiind necesar înlocuirea sa. Costul acestuia reprezintă însă o parte mică față de economiile pe care le aduce. Deflectorul montat la vîrful unei coloane de fracționare oarecare are o durată de funcționare mai lungă, deoarece este spălat continuu de lichidul din reflux, care de obicei are o stabilitate chimică relativ mare.

*Bibl.* : Rădulescu, G. A., Ilea, M., *Fizico-chimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante*, Ed. Tehnică, București, 1982.

**DEFLEGMARE,** operație de condensare parțială a vaporilor rezultați dintr-o operație de distilare sau fracționare în scopul îndepărtării componenților mai grei din vaporii respectivi. **D.** reprezintă o operație de condensare în echilibru, iar aparatul respectiv, cunoscut sub numele de deflegmator, este un condensator parțial care poate fi asimilat, din punct de vedere al separării prin fracționare, cu un echilibru teoretic. Inițial, denumirea de **d.** se folosea în cazurile separărilor grosiere prin distilare sau fracționare. Prin condensarea parțială a vaporilor formați din fracții largi de produse, se realiza separarea celor mai grei componenți din vaporii respectivi, care formau așa-numitele ,,cozi''. În prezent, datorită progreselor înregistrate în teoria și practica fracționării și a situațiilor multiple ce apar în procesele industriale de separare prin fracționare, noțiunea de **d.** a fost înlocuită cu noțiunea de condensare parțială sau condensare în echilibru. În plus, această operație a căpătat o aplicabilitate mult mai largă și anume:

— cînd vaporii de la vîrful unei coloane de fracționare necesită pentru condensare temperaturi scăzute și presiuni ridicate, se condensează numai partea corespunzătoare debitului de reflux *L*, produsul de vîrf *D* eliminîndu-se sub formă de vapori (fig. 1); acest caz se întîlnește la coloana de demetanare din cadrul instalațiilor de piroliză;

— cînd vaporii *V* de la vîrful coloanei necesită pentru condensare la temperatura de 40°C presiuni ridicate, iar produsul lichid $D_L$ are specificație în ceea ce privește concentrația componentului mai volatil, se condensează parțial numai acea parte din *V* corespunzătoare refluxului *L* și debitului de produs lichid $D_L$ (fig. 2); acest caz se întîlnește la coloana de separare a gazolinei (a fracției $C_{2+}$ sau $C_{3+}$) din lichidul absorbant (v. *Degazolinare*, fig. 2);

— cînd separarea prin fracționare este ușoară și necesită rații foarte mici de reflux, iar vaporii de vîrf sînt constituiți din apă (cazul separării apei de dietilenglicol -DEG- sau trietilenglicol-TEG) se condensează numai partea necesară refluxului, condensatorul fiind format dintr-o serpentină montată chiar în partea superioară a coloanei (fig. 3); în felul acesta se elimină pompa de reflux, iar produsul de vîrf părăsește coloana sub formă de vapori.

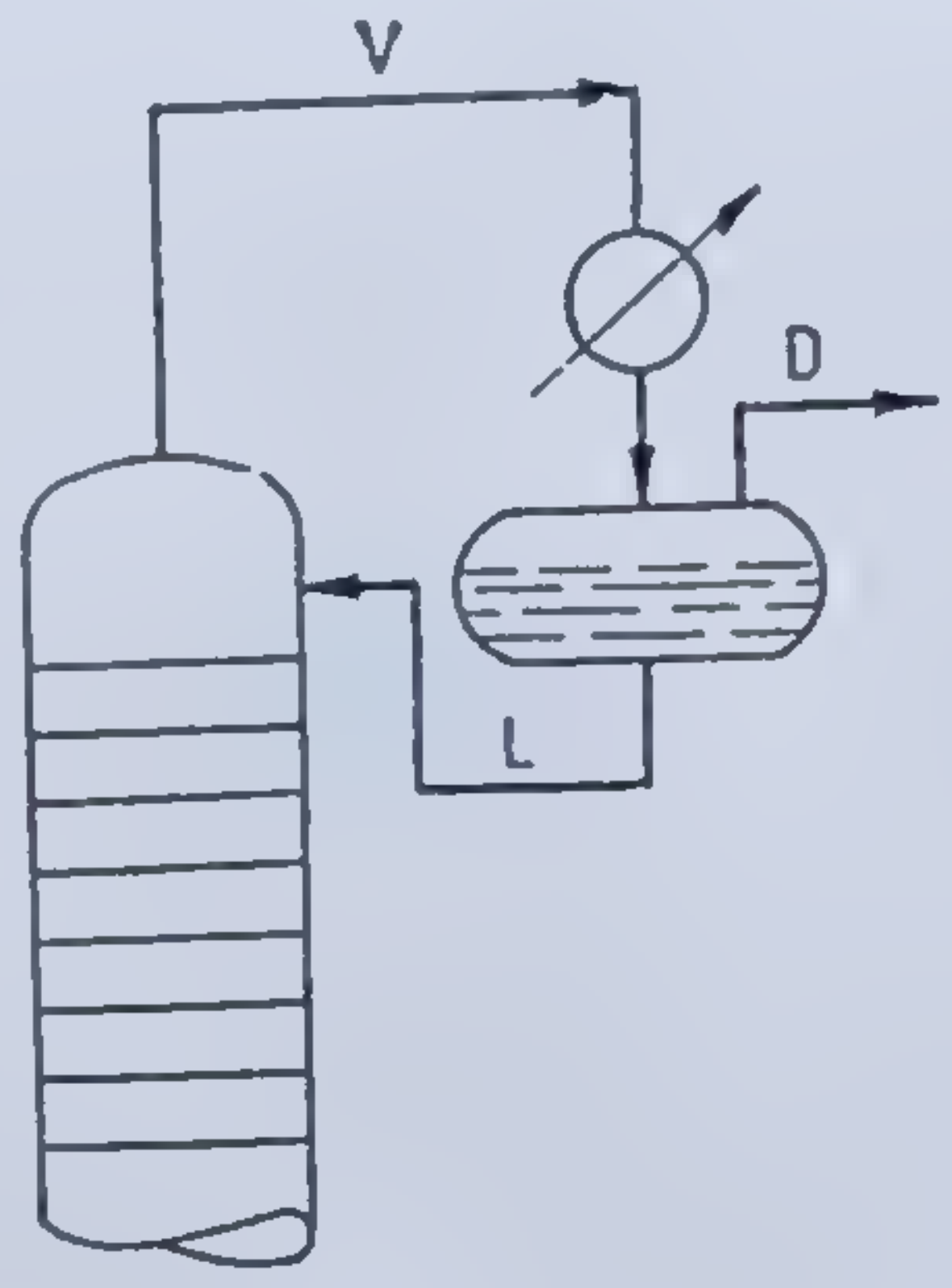


Fig. 1. Schema condensării parțiale la coloana de demetanare.

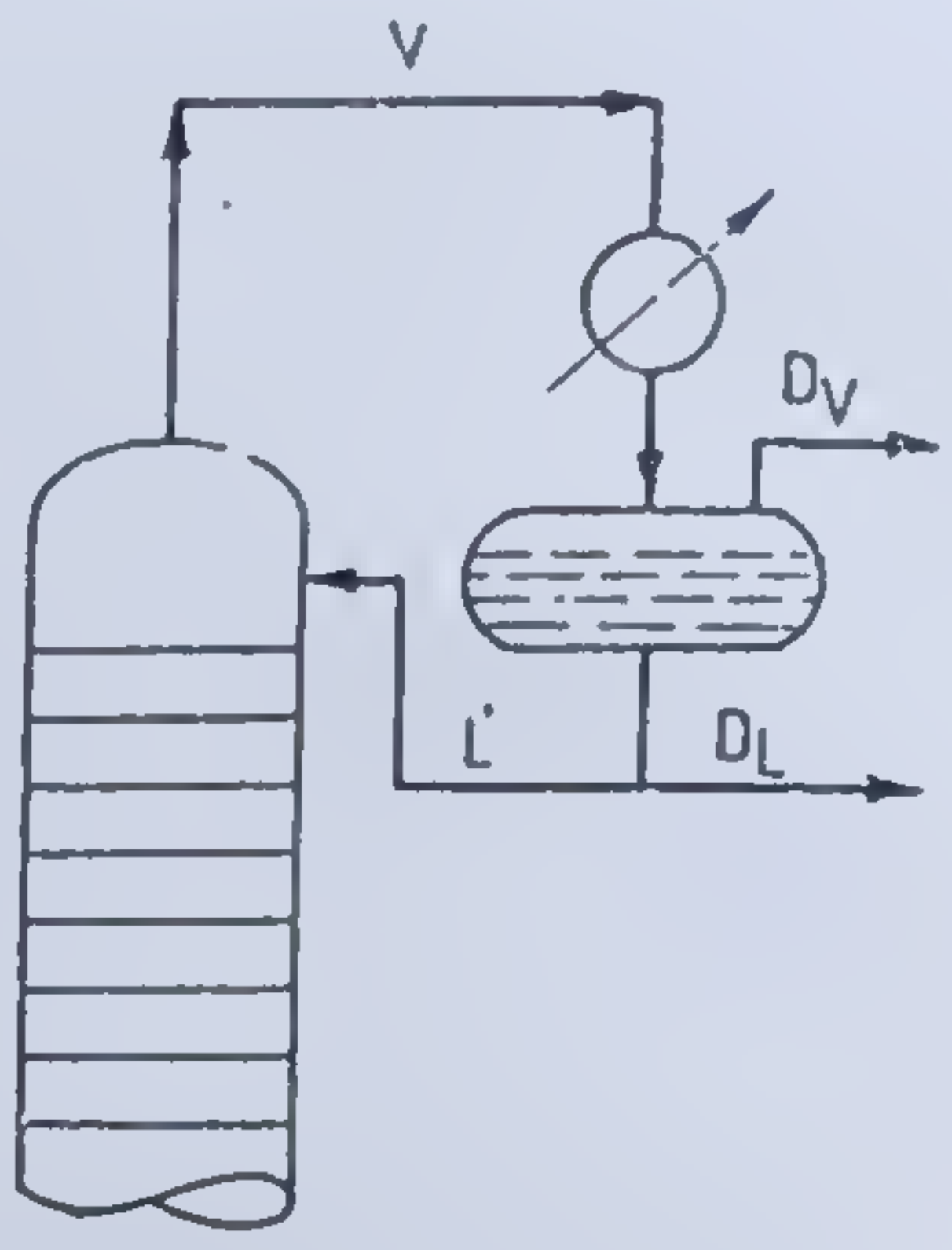


Fig. 2. Schema condensării parțiale la coloanele de separare a gazolinei din absorbant.

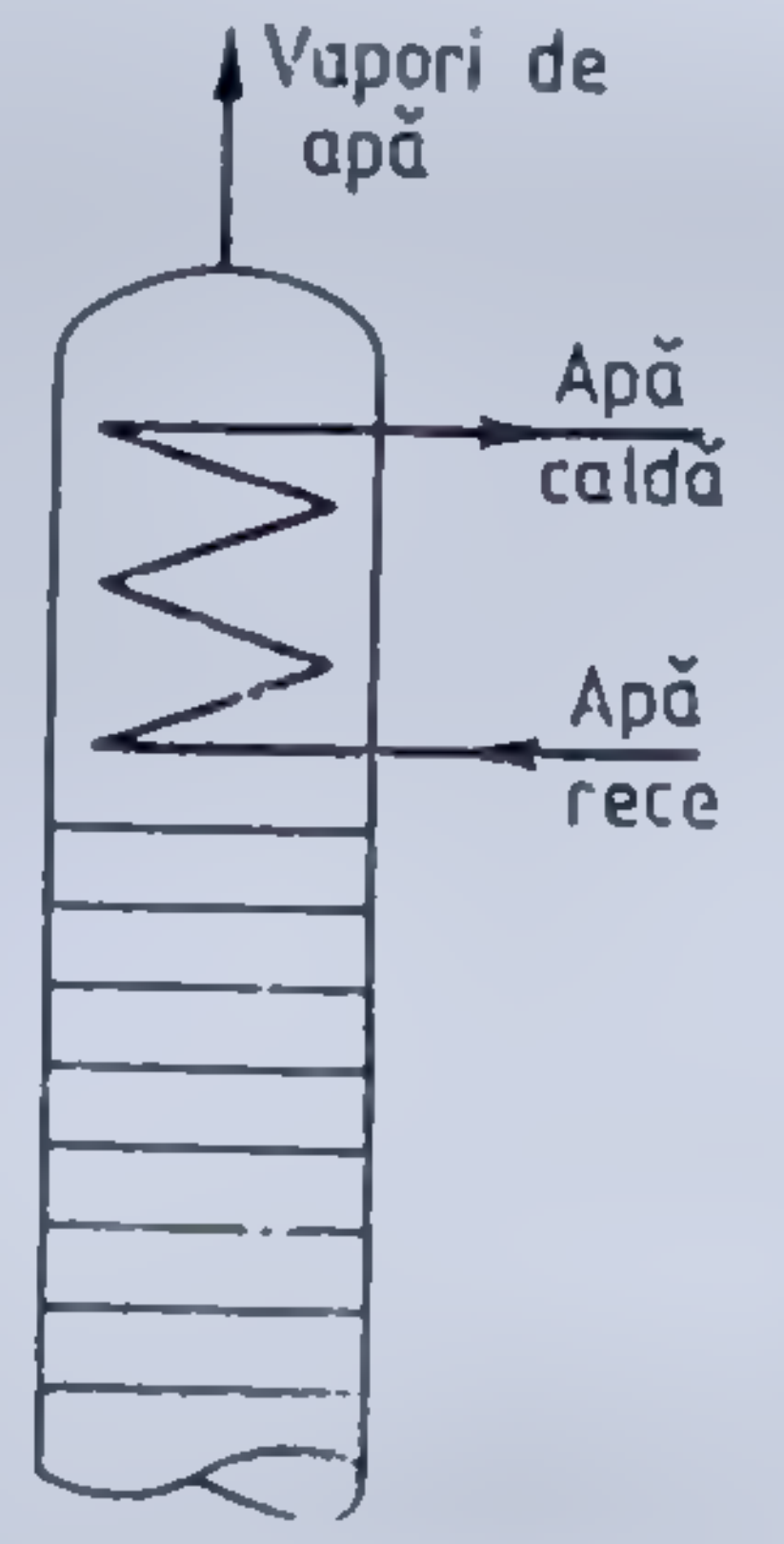


Fig. 3. Schema condensării parțiale a vaporilor de apă în cazul separării apei de DEG sau TEG.

**DEFO,** prescurtare utilizată curent pentru una dintre metodele de determinare a plasticității prin comprimare, aplicată pentru cauciucuri și compoziții de cauciuc nevulcanizate. O epruvetă cilindrică, compactă, avînd diametrul 10 mm și înălțimea $H_0$ (obișnuit 10 mm) este termostatată (de obicei la 80°C) și apoi este comprimată între două plăci paralele (fig. 1). Forța necesară (*gf*) pentru reducerea înălțimii epruvetei la valoarea $H_1$ (de obicei 4 mm) în decurs de 30 s este numită *plasticitate* **D.** (sau *duritate* **D.**). După îndepărtarea sarcinii, la un timp prescris (de obicei după încă 30 s) se măsoară înălțimea $H_2$ la care revine epruveta; mărimea $(H_2 - H_1) \cdot 10$ reprezintă *elasticitatea* **D.** V. și *Defometru*, *Plasticitate*.

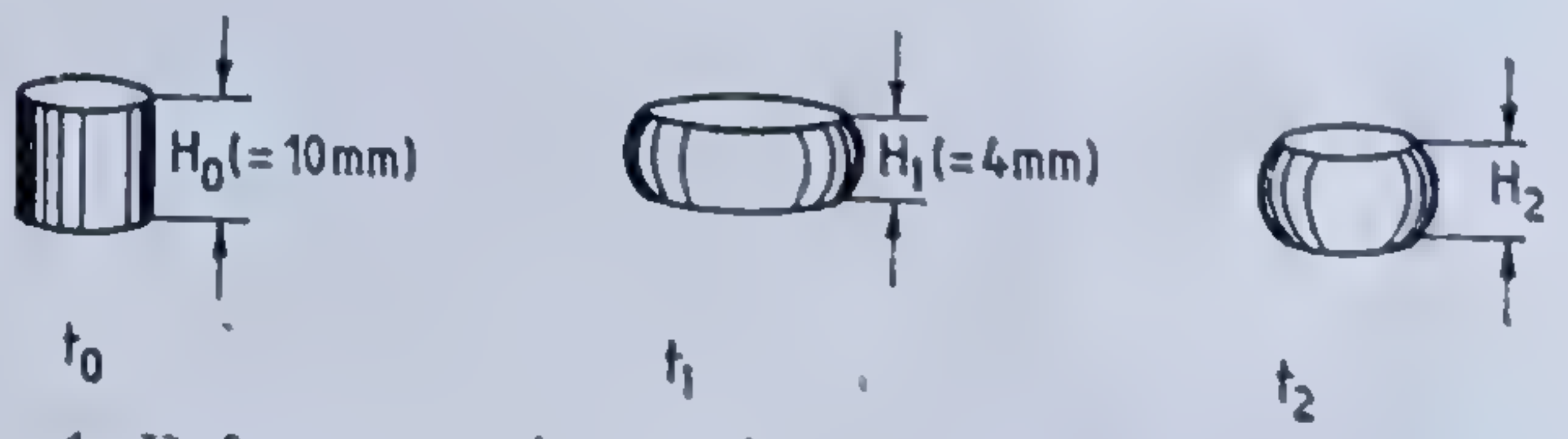


Fig. 1. Deformarea și revenirea epruvetei la proba Defo: $t_0 = 0$ s; $t_1 = 30$ s; $t_2 = 60$ s.

*Bibl.* : Baader, Th., *Kautschuk 14*, (1938), p. 223; Baader, Th., *Kaut. Gummi 3*, (1950), p. 159; STAS 5867-80.

**DEFOMETRU**, aparat pentru determinarea plasticității Defo și a elasticității Defo, pentru cauciucuri și compoziții de cauciuc. **D.** este, în principiu, un plastometru de compresie (fig. 1) în care o epruvetă de formă cilindrică este supusă, între două platane paralele, unei forțe astfel alese încît, într-un timp dat (30 s), să-și reducă înălțimea, de obicei de la $H_0 = 10$ mm la $H_1 = 4$ mm, deformarea executîndu-se la temperatură constantă (obișnuit 80°C); se măsoară forța necesară pentru realizarea deformării, apoi se înlătură sarcina și, după un alt interval de timp stabilit (de obicei tot 30 s) se măsoară înălțimea la care a revenit epruveta. În fig. 2 se prezintă un **d.** utilizat în industrie. În ultimul timp, acest tip de plastometru a revenit în atenția cercetătorilor, elaborîndu-se aparate perfecționate, cu posibilități multiple. V. și *Defo*, *Plastometru*.

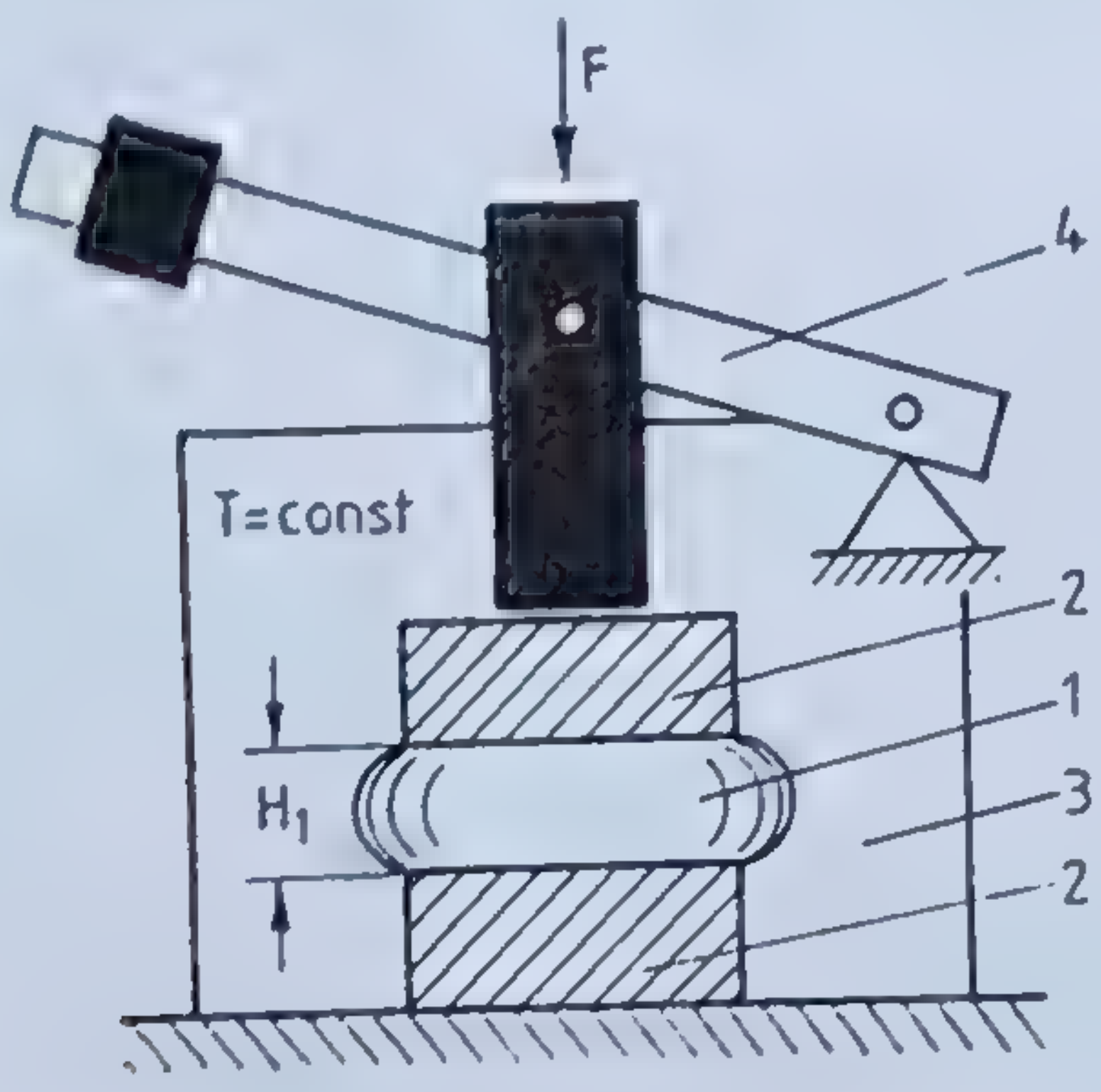


*Fig. 1.* Schema de principiu a unui defometru: *1* — epruvetă; *2* — platane; *3* — incintă termostatată; *4* — sistem de aplicare a forței de compresie.

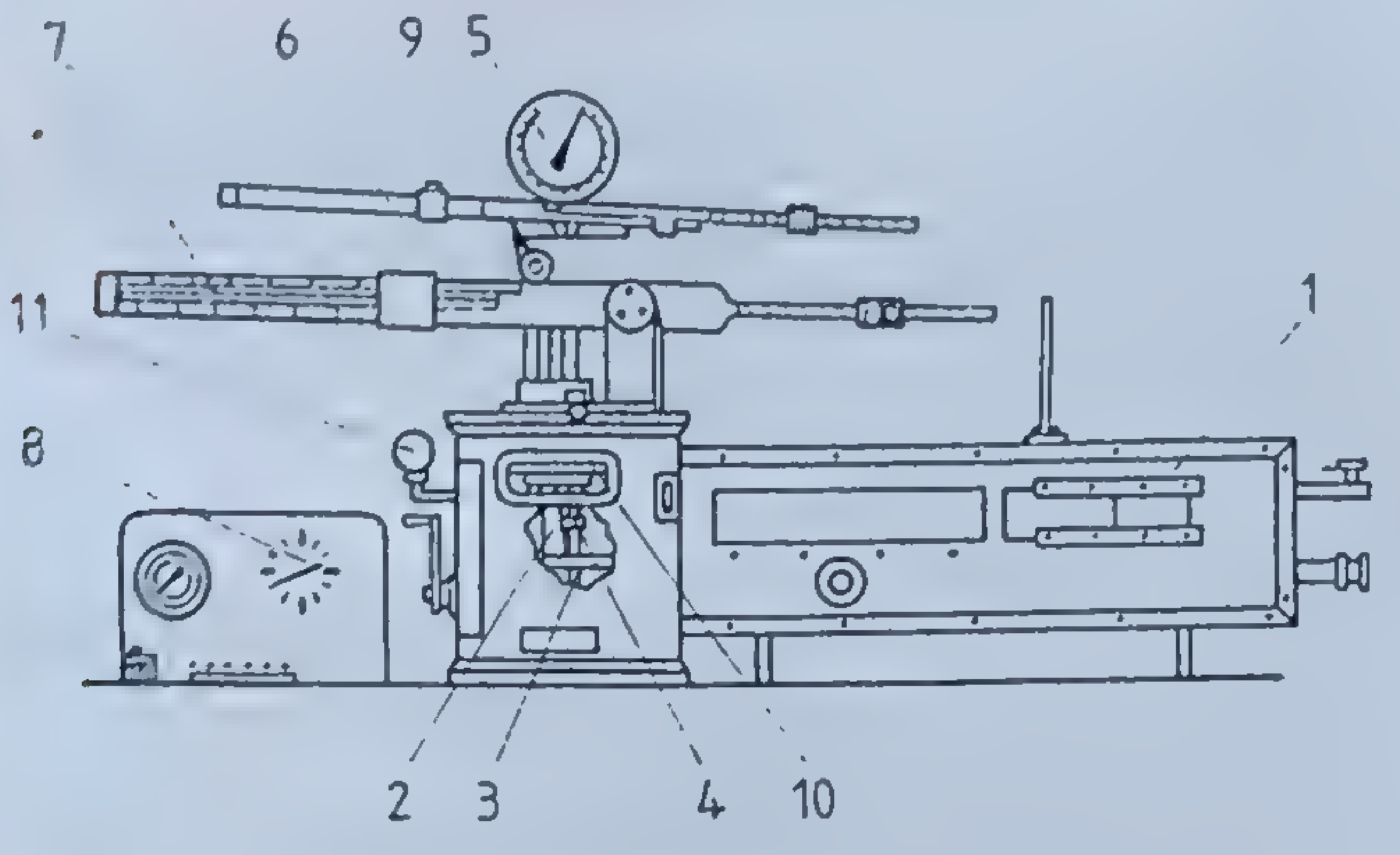


Fig. 2. Defometru: *1* — etuvă de preîncălzire; *2* — cameră de încercare termostatată; *3* — platan inferior; *4* — platan superior; *5* — micrometru; *6*, *7* — sistem de aplicare a forței de compresie; *8* — cronometru semnalizator; *9* — declanșator: *10* — vizor; *11* — termometru.

*Bibl.*: Baader, Th., *Kautschuk 14*, (1938), p. 223; Baader, Th., *Kaut. Gummi 3*, (1950), p. 159; STAS 5867-80; Koopmann, R., Schnetger, J. *Kaut. Gummi Kunstst. 39*, (1986), p. 131.

**DEFOSFORARE**, eliminarea fosforului prin oxidare din topitura metalică în procesul de afinare la elaborarea oțelului. a) *În cuptorul Siemens-Martin bazic*, la topire în urma reacției dintre fosfura de fier $Fe_3P$ și oxidul de fier, se formează mai întîi fosfatul de fier $Fe_2(PO_4)_2 \sim (FeO)_3(P_2O_5)$ cu oarecare stabilitate la temperaturi joase, care trece în zgura primară o cantitate importantă de fosfor. Sub zgura bazică se continuă **d.** prin angajarea fosforului sub formă de fosfat de calciu $Ca_3(PO_4)_2 \sim (CaO)_3(P_2O_5)$ care trece în zgură secundară, conform reacției:

$$2\,Fe_3P + 5\,FeO + 3\,CaO \rightleftharpoons 11\,Fe + (CaO)_3(P_2O_5)$$

Raportul optim al concentrațiilor procentuale de CaO și FeO din zgură care favorizează **d.** este de aproximativ trei, iar conținutul de FeO din zgură este de aproximativ 14. Așa cum rezultă din fig. 1, **d.** se accentuează prin scăderea conținutului în $SiO_2$ și prin creșterea CaO. **D.** este înrăutățită de prezența $Al_2O_3$, temperatură și mangan, acesta din urmă consumînd oxigen și formînd fosfură, mai stabilă decît $Fe_3P$. Acțiuni defavorabile au și conținuturile mari de MgO care fac zgura vîscoasă, precum și cele de carbon, consumatoare de oxigen. În schimb, **d.** este îmbunătățită de prezența $CaF_2$ care mărește solubilitatea zgurei pentru CaO și intră în fosfatul de calciu, precum și de zgură multă, astfel ca $P_2O_5$ să nu depășească 1,8%. În caz contrar, are loc refosforarea.

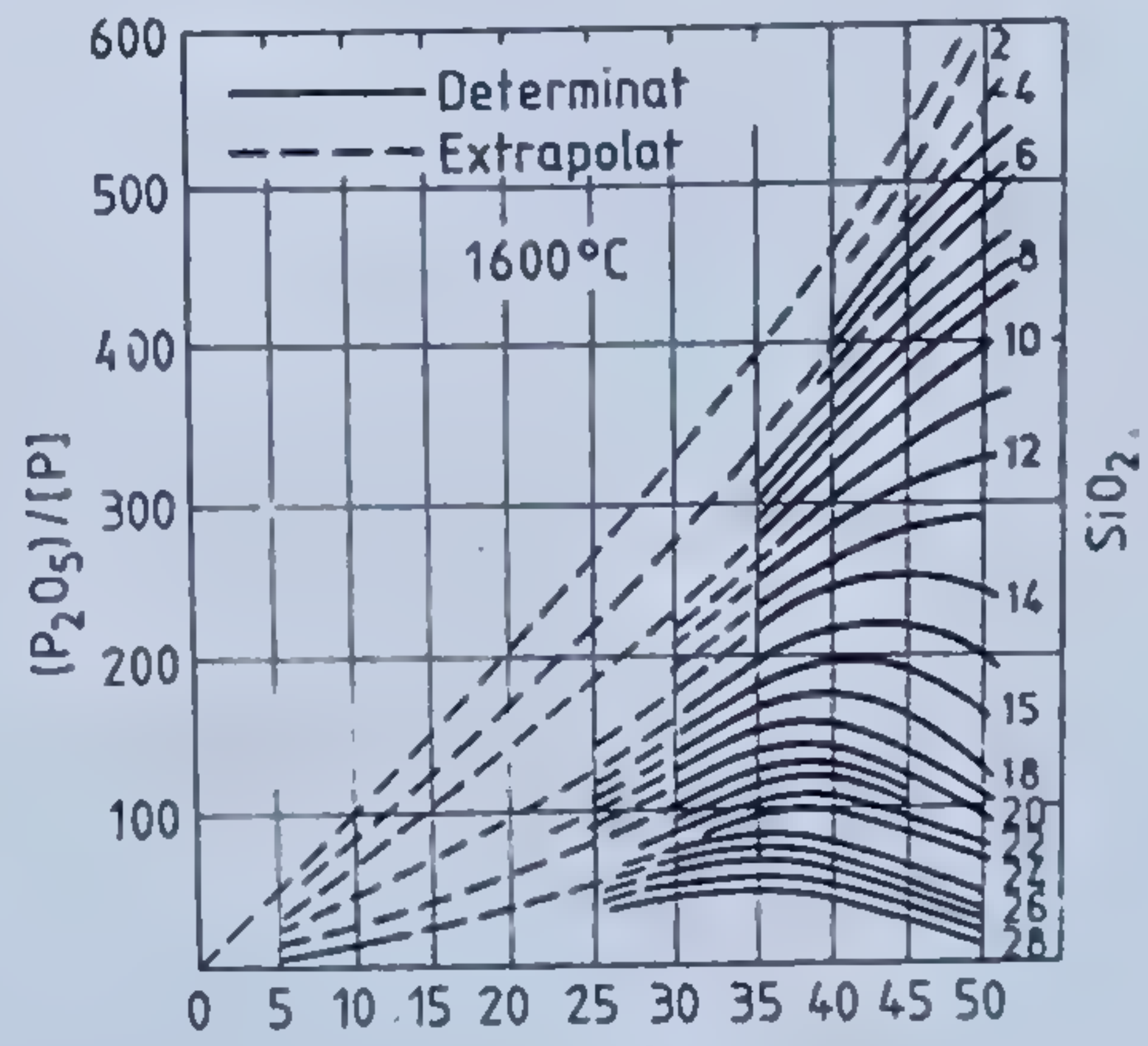


Fig. 1. Variația defosforării în funcție de conținutul de $SiO_2$ și de CaO.

b) *În convertizoarele cu oxigen*, în care concentrația în FeO este mare și amestecarea intensă, **d.** este apreciabilă și are loc chiar de la începutul suflării oxigenului conform reacției:

$$2\,P + \frac{5}{2}\,O_2 + 3\,FeO \rightleftharpoons (FeO)_3(P_2O_5)$$

deși fosfatul de fier este puțin stabil. În toate cazurile, practic **d.** se realizează la suprafața de separare dintre zgură și baia metalică, fiind accelerată de amestecarea acestor două faze, precum și de mărimea ariei suprafețelor de separare. Acest fenomen atestă rolul important al zgurii în procesul de **d.** și explică de ce în cuptorul Martin bazic și în convertizorul cu oxigen, reacția de **d.** are loc înaintea decarburării, iar în convertizorul Thomas se produce numai după terminarea decarburării. **D.** este necesară deoarece fosforul înrăutățește calitatea mărcilor de oțel, micșorînd în special proprietățile plastice.

*Bibl.*: Tripșa, I., Oprea, F., Dragomir, I., *Bazele teoretice ale metalurgiei extractive*, Ed. Tehnică, București, 1967.

**DEGAZARE**, îndepărtarea gazului dintr-un fluid, de pe o suprafață solidă sau dintr-un spațiu închis prin diferite metode de natură fizică, termică sau chimică.
Eliminarea gazelor din apa industrială (centrale termoelectrice, ind. chimică și petrochimică etc.) se face în scopul înlăturării oxigenului dizolvat în apă, care determină coroziunea rapidă a instalațiilor. Conținutul maxim de oxigen dizolvat în apă nu trebuie să depășească 0,01—0,02 mg/l. Dioxidul de carbon dizolvat în apă scade *p*H-ul apei, intensificînd efectele corosive ale oxigenului. Azotul și alte gaze inerte dizolvate în apă, deși inactive din punct de vedere chimic, trebuie eliminate întrucît prin acumulare reduc capacitatea schimbătoarelor de căldură.

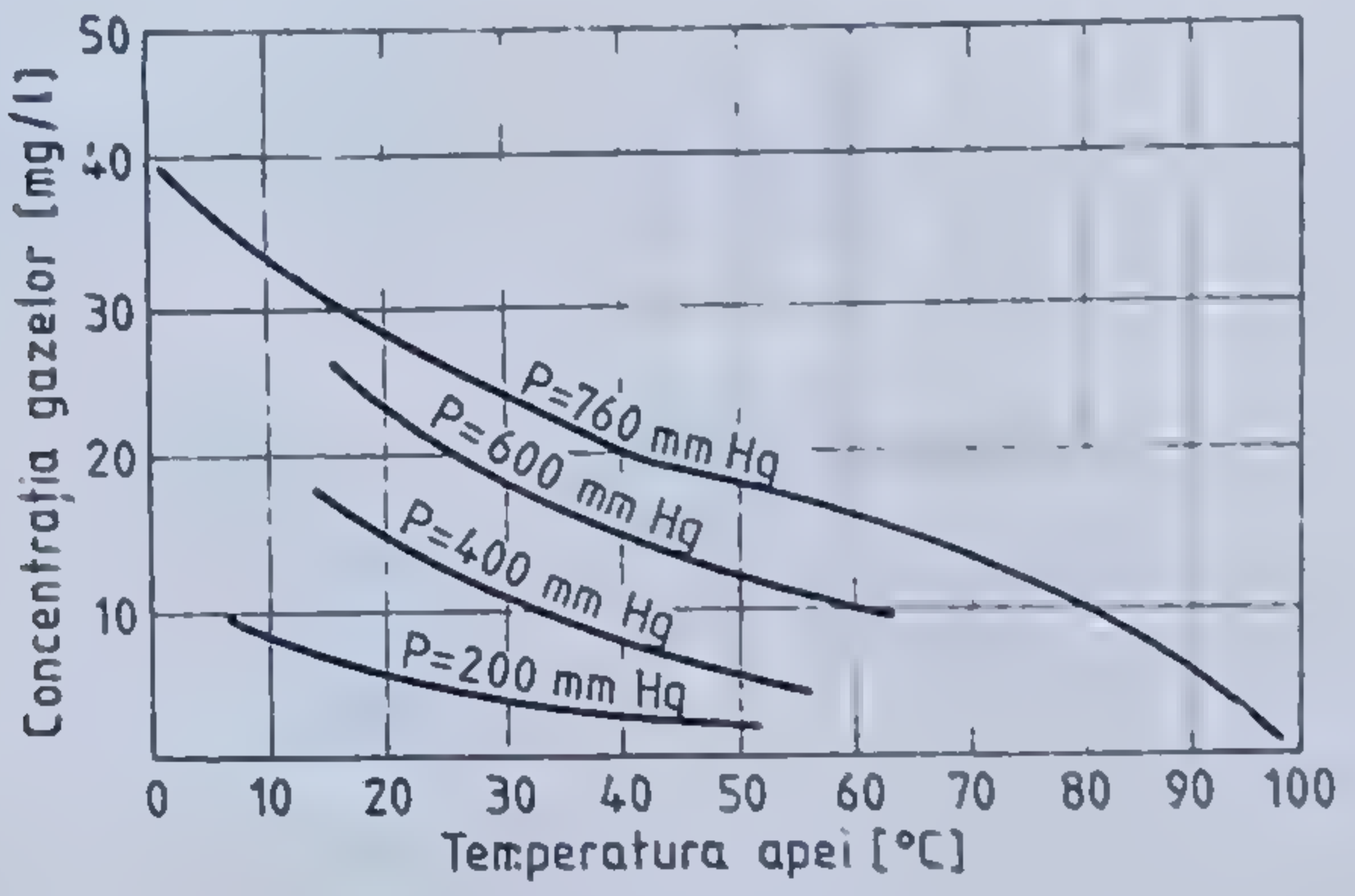


Fig. 1.

**D.** *termică* constă în încălzirea apei pînă la temperatura la care solubilitatea gazelor în apă este inferioară limitei admisibile. Conținutul de aer în apă, la diferite presiuni și temperaturi este prezentat în fig. 1. Solubilitatea gazelor în apă scade cu reducerea presiunii parțiale a gazelor și cu creșterea temperaturii apei, devenind nulă la temperatura de saturație. În practică se efectuează mai întîi o **d.** termică, după care se continuă cu **d.** chimică.
**D.** *chimică* constă în tratarea apei cu substanțe care rețin gazele prin combinații chimice. Reactivii folosiți sînt sulfitul de sodiu, hidroxidul feros. În practică se efectuează întîi o **d.** termică, apoi **d.** chimică. **D.** substanțelor solide se face în scopul eliminării gazelor adsorbite pe suprafețele acestor substanțe (**d.** granulelor de polietenă care conțin urme de etenă adsorbite pe suprafața granulelor). **D.** etenei adsorbite se face prin antrenare cu aer în strat fluidizat a granulelor de polietenă.

**DEGAZOLINARE**, eliminarea hidrocarburilor $C_{4+}$ sau $C_{5+}$ din gazele naturale sau asociate. Întrucît gazolina obținută prin această operație se utiliza ca benzină pentru motoare, operația de **d.** era cunoscută și sub numele de dezbenzinare. **D.** se realizează prin trei procedee: 'comprimare-condensare parțială-separare de faze; absorbție-desorbție; adsorbție-desorbție.
**D.** *prin comprimare și răcire* se aplică gazelor bogate în hidrocarburi $C_{4+}$ sau $C_{5+}$ (de regulă peste 100 g $C_{5+}$/Nm$^3$). Procedeul constă în comprimarea gazelor bogate în una sau mai multe trepte, urmată de o condensare parțială și o separare de faze. Schema principială a instalației este prezentată în fig. 1.

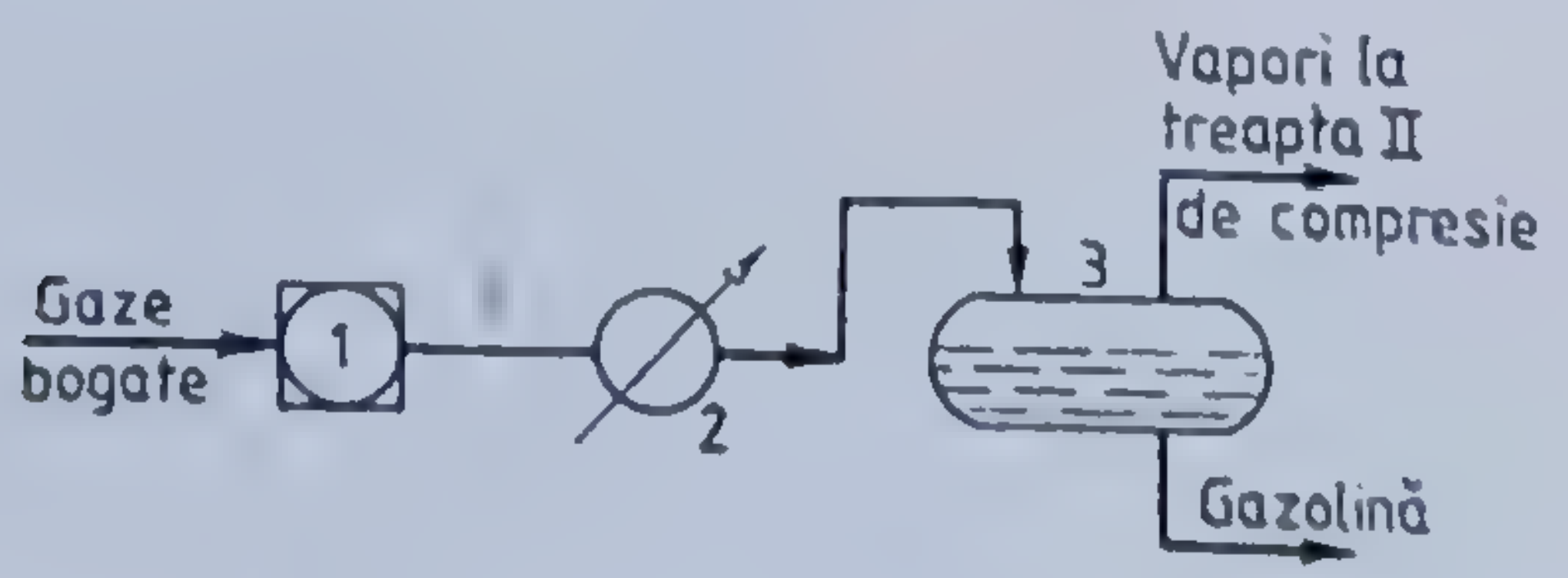


Fig. 1. Schema principială a instalației de degazolinare a gazelor bogate prin comprimare și condensare parțială: *1* — compresor; *2* — condensator; *3* — separator de faze.

Dezavantajul acestui procedeu constă în selectivitatea scăzută în sensul că vaporii rezultați conțin cantități importante de hidrocarburi $C_4$ și $C_5$ (deci grad scăzut de separare a acestora), iar gazolina, cantități importante de $C_2$ și $C_3$ și chiar de $C_1$ în funcție de presiunea și temperatura din vasul separator. Din aceste motive, cît și datorită progreselor înregistrate în tehnologia separării gazolinei, în prezent s-a renunțat la acest procedeu.

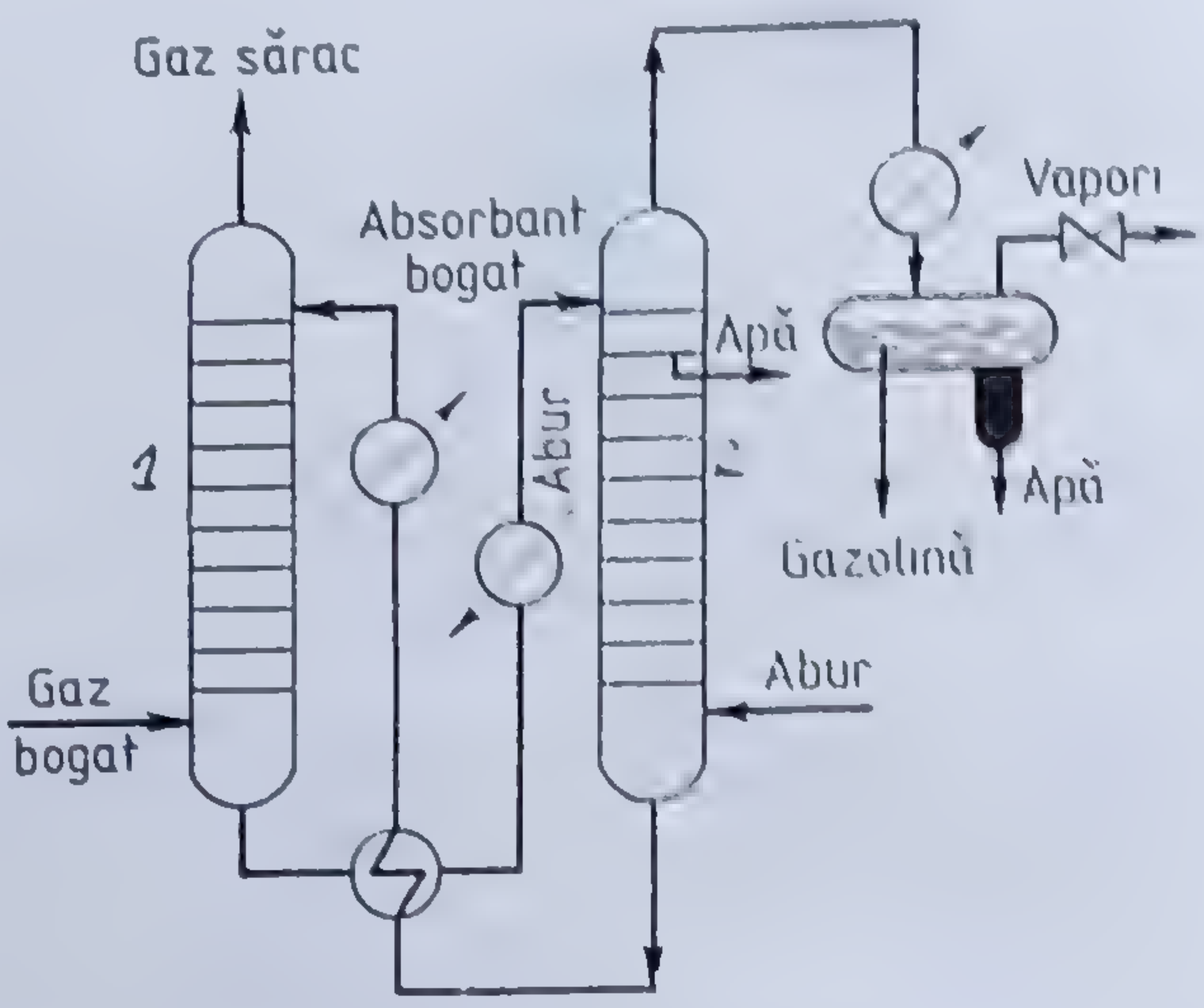


Fig. 2. Schema principială a instalației de degazolinare prin absorbție-desorbție:
*1* — coloană de absorbție: *2* — coloană de desorbție.

**D.** *gazelor naturale prin absorbție* este prezentată în fig. 2. Ea se aplică la gaze bogate cu presiuni ridicate și constă dintr-o operație de absorbție care are loc în coloana *1* și o operație de desorbție a hidrocarburilor absorbite care are loc în coloana *2*, simultan cu regenerarea absorbantului care se recirculă la coloana de absorbție *1*. În perioada de început a acestor instalații, cînd ca absorbant se foloseau fracții mai grele de petrol (petrol lampant sau chiar motorină ușoară), operația de desorbție se realiza cu abur. Dacă gazolina rezultată mai conține $C_2$, $C_3$ și $C_4$, atunci ea se supune unei operații de stabilizare (fracționare) în vederea eliminării totale a hidrocarburilor $C_2$ și $C_3$ și parțiale a hidrocarburilor $C_4$.
**D.** *prin adsorbție* se recomandă în cazul gazelor cu presiune mică și conținut redus de gazolină. Drept adsorbant se folosește cărbunele activ care are o capacitate de adsorbție de cca 12% masă gazolină. Elementul principal al instalației de **d.** prin adsorbție îl constituie adsorbitorul. Acesta este un vas cilindric vertical cu diametrul de peste 2 m, în interiorul căruia se află un strat de cărbune cu înălțimea de 2—4 m. Operația de **d.** prin adsorbție se realizează în patru timpi:
— Timpul 1 reprezintă timpul de adsorbție propriu-zis ($\tau_a$), cînd gazul bogat se introduce pe la partea inferioară a adsorberului, iar gazul sărac părăsește adsorberul pe la vîrf. Adsorbția se continuă pînă cînd concentrația componentului cheie (de exemplu, pentanul) în gazul sărac atinge o valoare prestabilită. De regulă timpul $\tau_a$ = 10—30 min.
— Timpul 2 este timpul de desorbție ($\tau_d$) a gazolinei, desorbția efectuîndu-se cu abur supraîncălzit de presiune 4—6 bar și temperatură 250...300°C. Pentru a nu se vehicula întreaga cantitate de hidrocarburi grele adsorbite la baza adsorbitorului, aburul se introduce în sens invers introducerii gazelor la adsorbție, deci pe la vîrf. Timpul $\tau_d$ = 7—15 min.
— Timpul 3 constă în uscarea cărbunelui ($\tau_u$) prin îndepărtarea umidității rămase în cărbune după desorbție. Ea se realizează cu gaze sărace, încălzite la 120...140°C în încălzitorul cu abur *5* (fig. 3) și durează 5—7 min.

Timpul 4 se referă la răcirea cărbunelui după uscare ($\tau_r$) în vederea refacerii activității lui. Ea se realizează prin trecerea unui flux de gaz sărac neîncălzit timp de 5—7 min. Suma celor patru timpi este diferită în funcție de cantitatea de cărbune din adsorbitor și de conținutul de gazolină al gazelor. Dacă $\tau_a = \tau_d = \tau_u = \tau_r$, pentru asigurarea unei funcționări continue a instalației de d. sînt necesare patru adsorbitoare; dacă $\tau_a = \tau_d + \tau_u + \tau_r$, sînt necesare numai două adsorbitoare. Schema tehnologică a instalației și ordinea ciclurilor pe fiecare adsorbitor sînt prezentate în fig. 3. Dezavantajul procesului de adsorbție în patru timpi constă în faptul că numai doi dintre ei sînt folosiți în procesul de adsorbție propriu-zis. Procesul de termoadsorbție elaborat de ing. N. Petcu implică numai doi timpi: adsorbția și desorbția, eliminîndu-se uscarea și răcirea. În acest proces adsorbția are loc la o temperatură de 80...90°C, simultan cu uscarea cărbunelui, iar desorbția cu abur ca la procedeul în patru timpi. Datorită faptului că adsorbția are loc la temperatură ridicată, capacitatea de adsorbție a cărbunelui (sau activitatea) scade aproximativ la jumătate. De aceea reținerea mai mică a gazolinei pe unitatea de masă de cărbune este compensată prin mărirea rației cărbune/gaz, respectiv prin mărirea stratului de cărbune din adsorbitor. Folosirea procesului de termoadsorbție necesită pentru realizarea unui flux continuu două adsorbitoare. Ca urmare a dezvoltării petrochimiei și în special a procesului de piroliză, cererea de materii prime pentru acest proces ($C_2$, $C_3$, $C_4$) a crescut vertiginos. De aceea, degazolinarea gazelor naturale sau de rafinărie s-a extins de la recuperarea fracției $C_{5+}$ sau $C_{4+}$ la recuperarea fracției $C_{2+}$. Din acest motiv, operația de d. și-a pierdut semnificația inițială, ea fiind înlocuită în prezent cu o operație mai complexă și mai pretențioasă „de recuperare a fracției $C_{2+}$” deși această operație mai este numită uneori și astăzi impropriu d. Procedeele de recuperare a fracției $C_{2+}$ sînt cele bazate pe adsorbție, absorbție și fracționare directă la temperaturi ridicate. În procedeul bazat pe adsorbție în patru timpi sau în doi timpi, componentul cheie în timpul de adsorbție nu mai este pentanul ci propanul. În acest caz, prin adsorbție-desorbție se obține în final o fracție $C_{2+}$ cu cca 2—5% metan, numită uneori gazolină de presiune ridicată. Pentru aceasta, schema tehnologică din fig. 3 se completează cu un sistem de comprimare și condensare a vaporilor necondensați la presiunea aburului de desorbție, conform fig. 4. Recuperarea fracției $C_{2+}$ prin absorbție necesită scheme tehnologice mult mai evoluate decît cea clasică prezentată în fig. 2. Aceste scheme se disting prin următoarele: iau drept component cheie etanul; folosesc un absorbant (fracțiuni petroliere) cu masă moleculară mai mică (M = 120—130); coloana de absorbție operează la temperaturi scăzute; coloana de desorbție cu abur se înlocuiește cu o coloană de fracționare; necesită mai multe coloane etc.

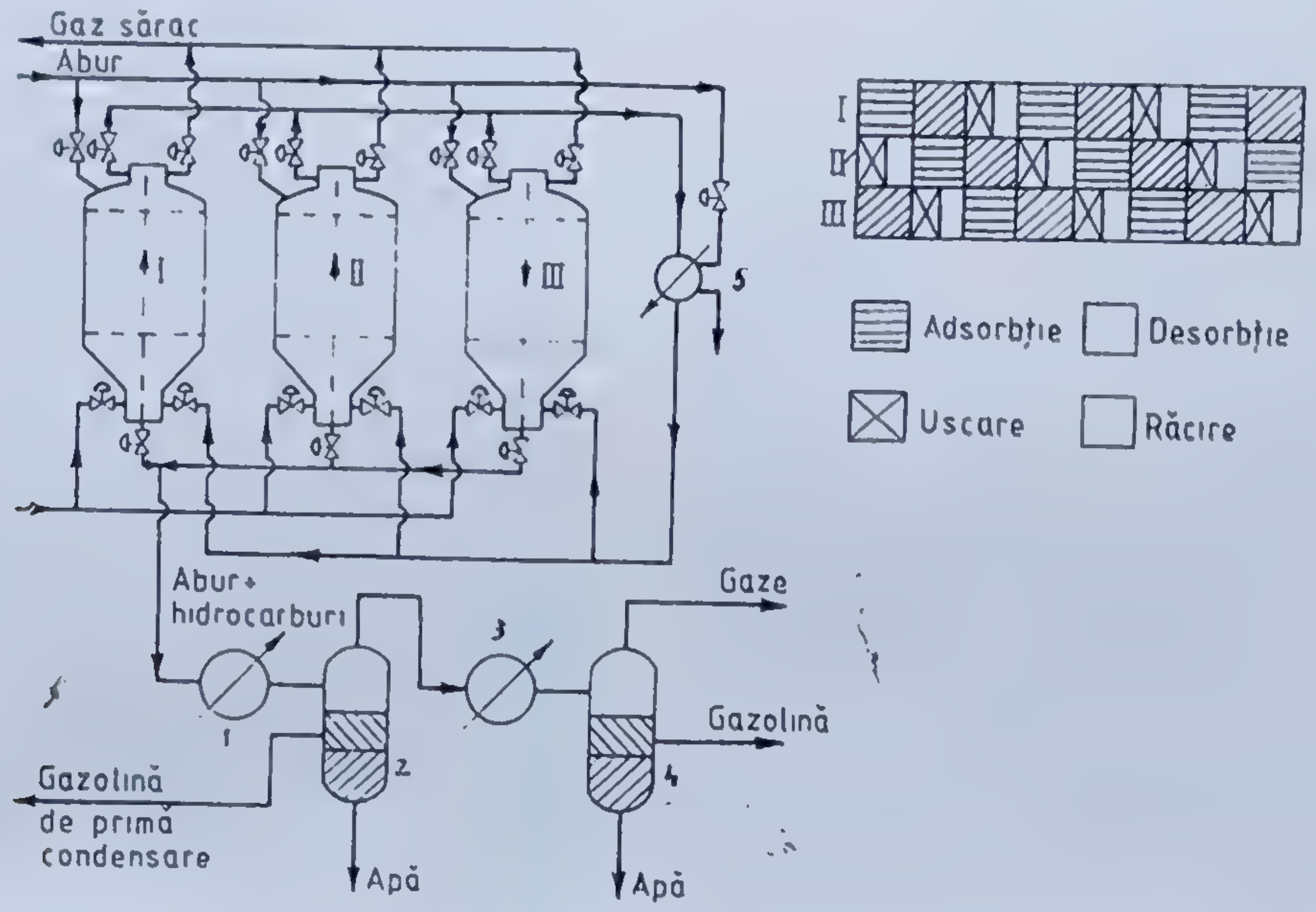


Fig. 3. Schema principială a instalației de degazolinare prin adsorbție-desorbție cu trei adsorbere în patru timpi.
*1, 3* — condensatoare-răcitoare; *2, 4* — separatoare de faze; *5* — încălzitor de gaz sărac cu abur.

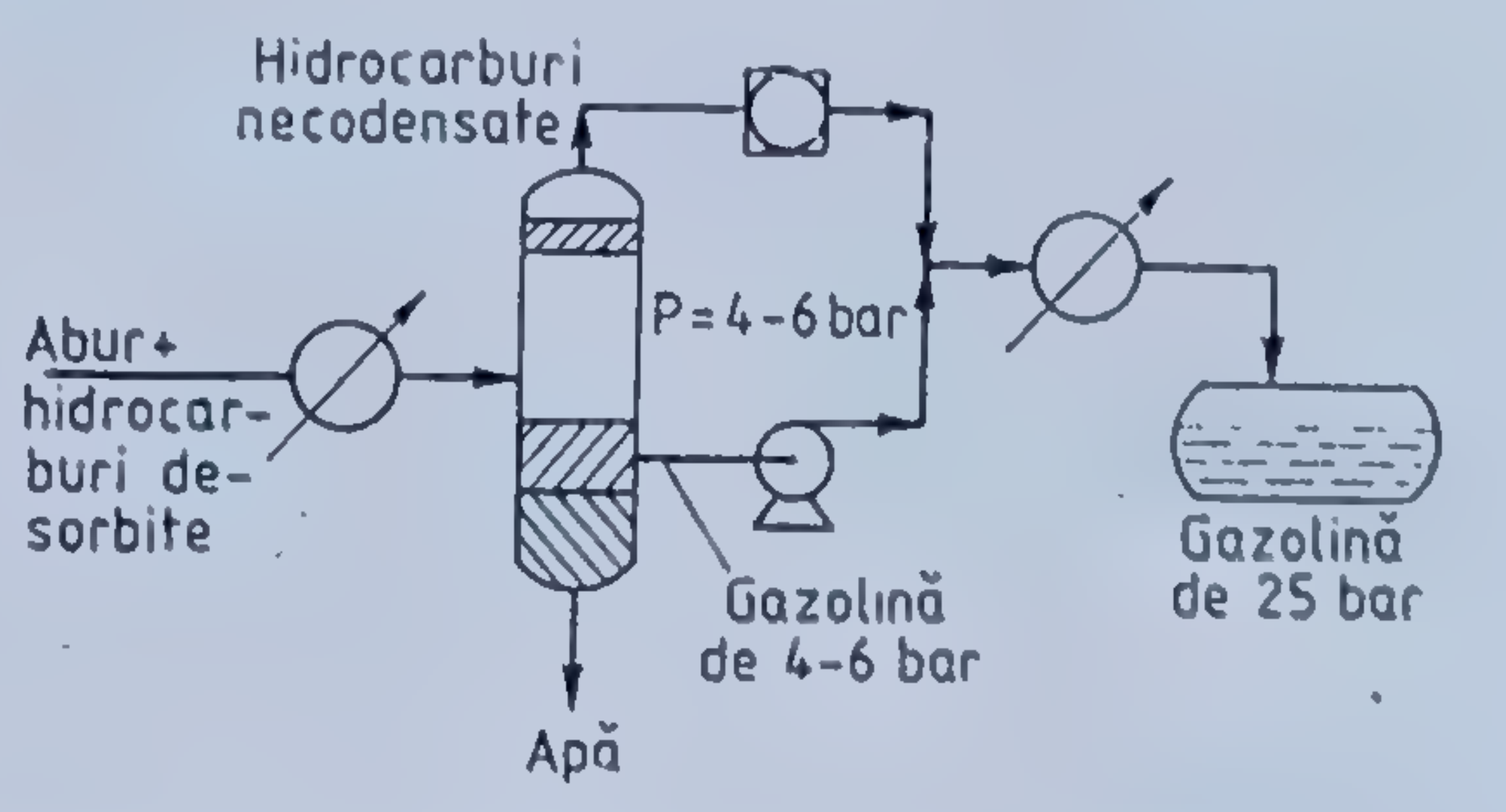


Fig. 4. Schema sistemului de comprimare și condensare a hidrocarburilor în vederea obținerii gazolinei de înaltă presiune.

Complexitatea acestor scheme tehnologice se datorează pe de o parte conținutului extrem de ridicat al metanului în gazele naturale (uneori chiar 91% vol.), iar pe de altă parte cerinței de eliminare practic totală a metanului din fracția $C_{2+}$, rezultată în final. În fig. 5 este prezentată schema tehnologică a instalației de recuperare a fracției $C_{2+}$ prin absorbție-refierbere-fracționare-recirculare de vapori necondensați, iar în fig. 6, prin absorbție-refierbere-fracționare-reabsorbție. (Pentru o schemă mai modernă de recuperare a fracției $C_{2+}$ prin absorbție v. *Demetanare*, fig. 3.) Calculele tehnico-economice efectuate au arătat că, în cazul gazelor naturale cu conținut ridicat de metan, procedeul cel mai avantajos economic de recuperare a fracției $C_{2+}$ este cel prin fracționare directă a gazului natural la temperaturi scăzute obținute cu ajutorul turbinei de expansie. (Pentru schema tehnologică a acestui procedeu v. *Demetanare*, fig. 2.)

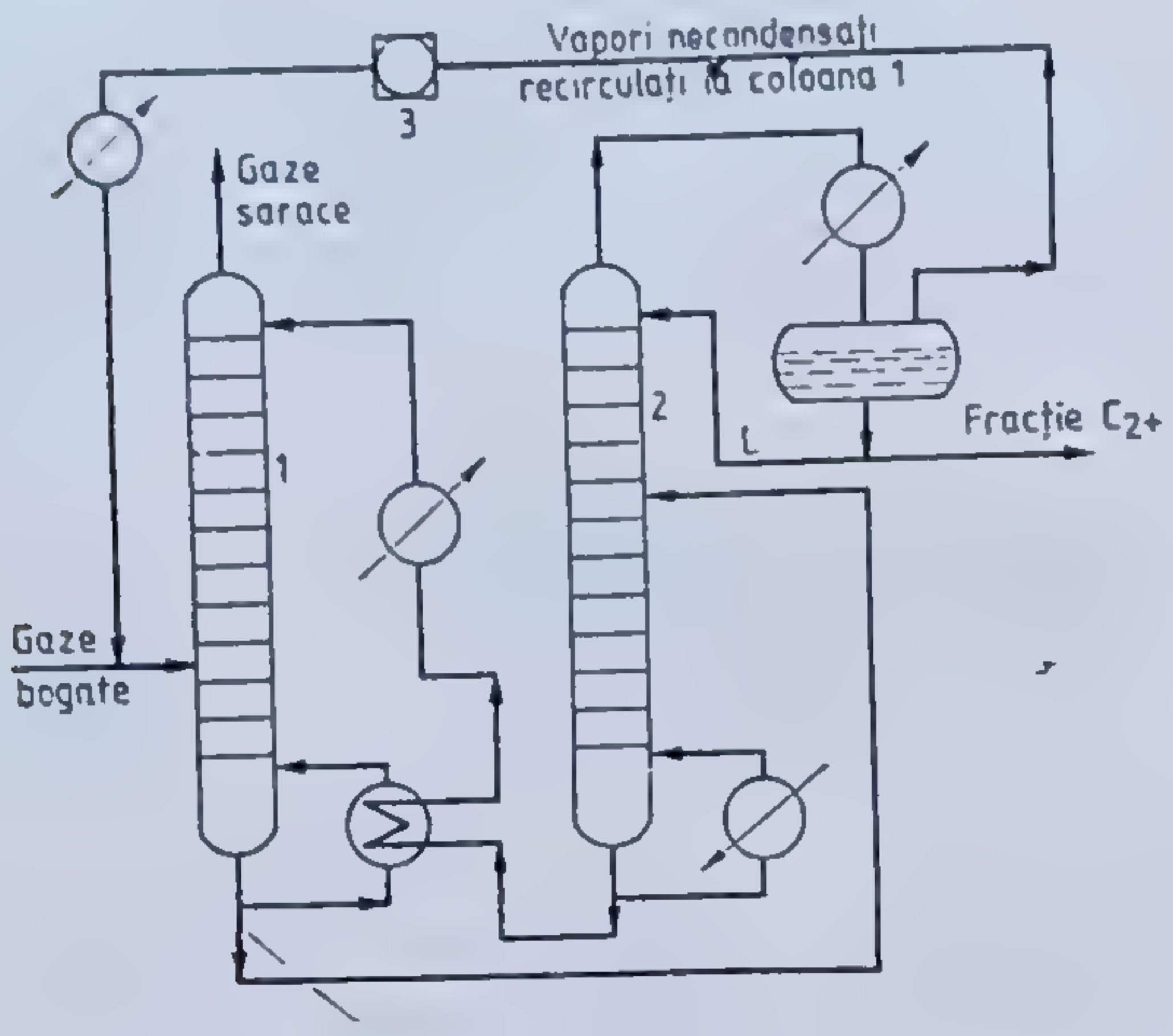


Fig. 5. Schema principială a instalaţiei de degazolinare prin absorbţie-refierbere-fracţionare-reabsorbţie :
*1* — coloană de absorbţie ; *2* — coloană de fracţionare ;
*3* — compresor (necesar cînd presiunea în fracţionare este mai mică decît în absorbţie).

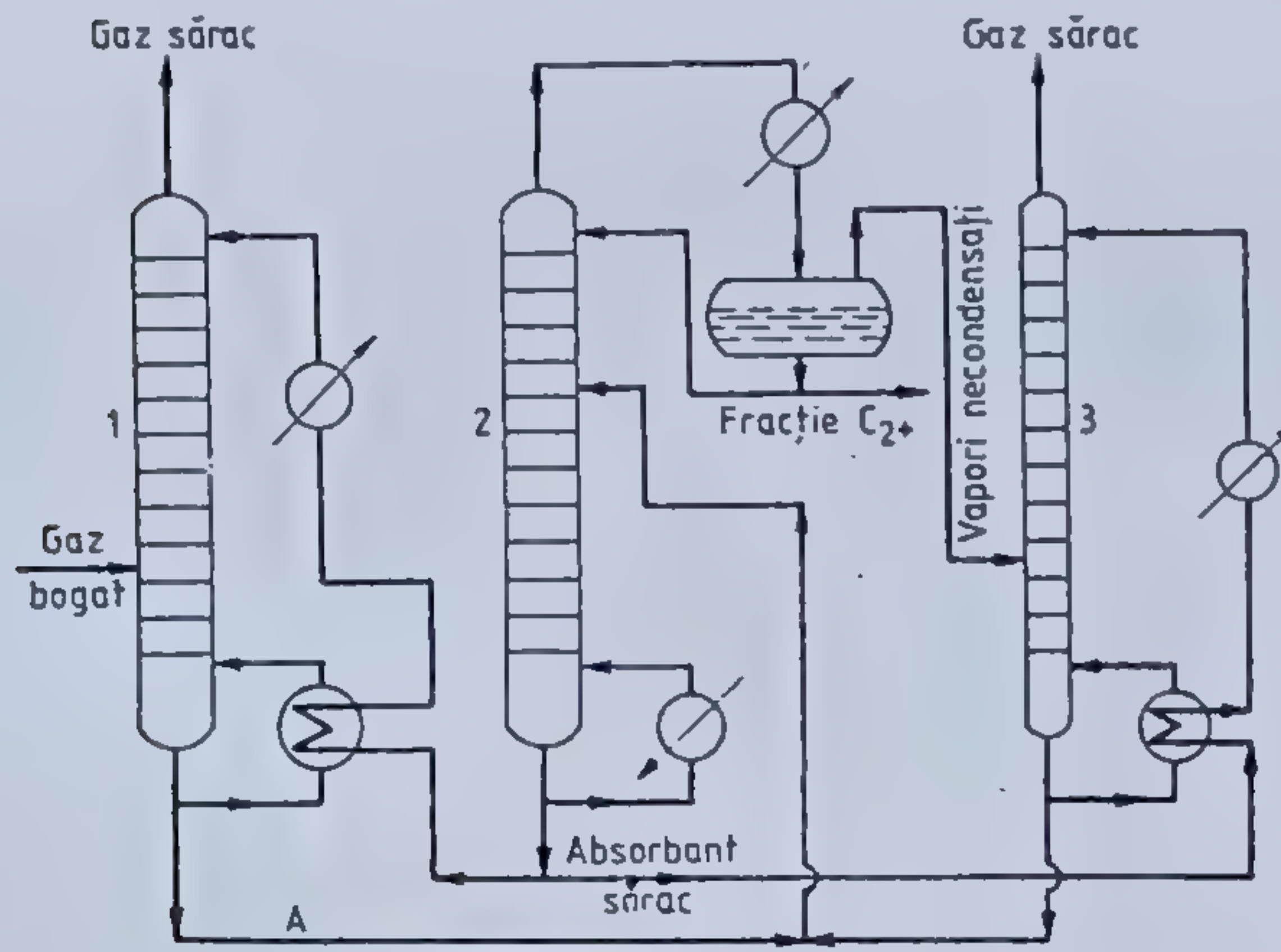


Fig. 6. Schema principială a instalaţiei de degazolinare prin absorbţie-refierbere-fracţionare-reabsorbţie :
*1* — coloană de absorbţie ; *2* — coloană de fracţionare ; *3* — coloană de reabsorbţie.

**DEGRADAREA POLIMERILOR,** proces ireversibil în care proprietăţi utile ale polimerilor sînt diminuate sub acţiunea unor factori din mediul de prelucrare şi/sau utilizare. Atît polimerii naturali, cît şi cei sintetici se degradează ca urmare a modificărilor compoziţiei şi structurii lor care se reflectă defavorabil în proprietăţile legate de valoarea de întrebuinţare, iar îngălbenirea fibrelor de bumbac, fisurarea superficială a produselor de cauciuc, rigidizarea produselor din termoplaste reprezintă consecinţe tipice ale degradării. Mecanismul prin care polimerii se degradează variază cu natura polimerului şi cu condiţiile de expunere : în multe cazuri se produc scindări ale catenelor principale, dar există şi cazuri, practic importante, în care degradarea are loc ca urmare a scindării unor atomi sau grupe de atomi de pe catena principală. La expunerea în condiţii comparabile, sensibilitatea diferiţilor polimeri diferă în limite largi, în primul rînd ca urmare a diferenţelor de structură chimică, structură fizică (morfologic) sau a prezenţei unor impurităţi (impurităţi din mediul natural din care au fost separaţi, urme din sistemele catalitice utilizate în sinteză, defecte de structură, molecule parţial degradate etc.).
*Factorii agresivi* din mediul de prelucrare şi/sau utilizare care provoacă **d.p.** pot fi, în clasificarea cea mai generală, factori chimici sau factori energetici. Dintre agenţii chimici, oxigenul este pe departe cel mai important deoarece : marea majoritate a polimerilor reacţionează cu oxigenul, la temperaturi mai mult sau mai puţin ridicate ; oxigenul este întîlnit în aproape toate mediile de prelucrare şi utilizare ; ozonul, ca formă moleculară a oxigenului, este deosebit de reactiv pentru polimerii cu structură nesaturată. Apa poate fi considerat al doilea factor agresiv, în ordinea importanţei, datorită prezenţei ei în atmosferă şi în diferite medii de lucru, iar efectul ei se observă cu precădere în cazul polimerilor la care hidroliza poate scinda catena principală sau grupe de pe catenă. Între factorii chimici se înscriu un număr mare de fluide din mediile de lucru, poluanţi din atmosferă (oxizi de azot, oxizi de sulf, hidrocarburi etc.), coloranţi, adezivi, solvenţi, detergenţi etc. Factorii biologici pot fi consideraţi ca o formă specială de factori chimici şi organismele care produc **d.p.** pot fi bacterii, fungi, alge etc., iar acţiunea lor este, ca regulă generală, mai puternică asupra polimerilor naturali decît asupra celor sintetici. Factorii energetici pot fi căldura, lumina, radiaţia de înaltă energie, energia mecanică şi energia introdusă în sistem de aceşti factori poate iniţia şi/sau accelera reacţiile chimice care provoacă **d.p.** Degradarea sub acţiunea căldurii este un fenomen general ce poate decurge (pe căi diferite) în prezenţa sau în absenţa factorilor chimici. Radiaţia ultravioletă şi radiaţia de înaltă energie iniţiază degradarea multor polimeri. Energia mecanică acţionează distructiv, singură sau asociată cu energia termică, cu agenţi chimici sau cu alţi factori, în timpul prelucrării sau al utilizării polimerilor. Degradarea poate avea loc, în principiu, în două perioade distincte ale existenţei unui polimer : în prelucrare şi în utilizare. Perioada de prelucrare în scopul obţinerii produsului dorit din polimer se caracterizează prin solicitare termică şi mecanică intensă şi, adesea, în această etapă, apar în structura polimerului defecte sau zone parţial degradate care apoi contribuie la **d.p.** în continuare. Degradarea în utilizare (incluzînd depozitarea) este a doua perioadă importantă, caracterizată, de obicei, prin solicitări de intensitate mult mai redusă (adesea cu variaţie ciclică), dar de lungă durată ; în aceste circumstanţe, degradarea este lentă şi dificil de observat timp îndelungat, pînă cînd apar modificări observabile şi/sau măsurabile ale anumitor proprietăţi importante. *Structura chimică şi fizică* a polimerului sînt deosebit de importante pentru procesul degradării. Viteza **d.p.** este dependentă de energia legăturilor prezente în structura sa, iar energia necesară pentru scindarea diferitelor legături chimice variază considerabil ca urmare a complexităţii şi neomogenităţi structurii macromoleculare. Legăturile simple sînt mai susceptibile la scindare decît legăturile duble, iar prezenţa unor ramificări sau a unor grupe sensibilizatoare favorizează scindarea unor astfel de legături ; uşurinţa cu care se poate scinda hidrogenul de pe catena macromoleculară (prin ruperea unei legături C—H) este, de obicei, decisivă pentru procesul degradării termoxidante. Compoziţia chimică a polimerului se modifică în procesul degradării printr-o serie complexă de reacţii succesive şi/sau paralele. **D.p.** poate decurge prin reacţii cu mecanism radicalic (la temperaturi ridicate, în condiţii atmosferice naturale, sub acţiunea radiaţiei luminoase sau a radiaţiei de înaltă energie, în vacuum, în cosmos), ionic (în cazul unor substanţe chimice din mediul de lucru ; la polimerii cu grupe puternic polare), molecular. Mecanismul radicalic în procesele de degradare este cel mai frecvent întîlnit şi cel mai bine studiat. Sub acţiunea diferiţilor factori se produce ruperea unor legături chimice din structura polimerului cu formarea de macroradicali, în prima etapă. Formele radicalice sînt, de obicei, foarte reactive şi reacţionează rapid. Mobilitatea macroradicalilor în matricea de polimer este însă sever limitată şi, în absenţa altor substanţe, radicalii se recombină sau interacţionează cu grupe reactive din proximitate. Atunci cînd este prezent un alt reactant (cel mai frecvent fiind $O_2$) acesta va reacţiona cu macroradicalul făcînd imposibilă reacţia de recombinare prin care s-ar reface macromolecula iniţială. Modificarea masei moleculare este rezultatul unei serii de reacţii

de scindare și reticulare care se reflectă în valoarea modulului și rezistenței la tracțiune, dar și într-o serie de alte proprietăți. Deși în unele cazuri reticularea ce are loc în timpul degradării poate influența favorabil unele caracteristici, în cele mai multe situații conduce la modificări nedorite ale proprietăților. Degradarea depinde, de asemenea, de structura fizică (morfologia) polimerului, fiind dependentă de existența zonelor ordonate (cristaline, cu ordonare supermoleculară precristalină) sau dezordonate (amorfe) în masa polimerului. În multe cazuri, această structură poate fi influențată prin modificare chimică (inclusiv reticulare), degradare, încălzire cu revenire. Viteza maximă a proceselor de oxidare, hidroliză etc. se realizează atunci cînd permeabilitatea reactantului în matricea de polimer este suficient de mare pentru a asigura concentrația necesară în zona de reacție ; în caz contrar, viteza procesului în ansamblu va fi decisă de difuzie (degradare controlată difuziv). De asemenea, produsele volatile rezultate prin degradare vor difuza prin masa polimerului și, în stadiile avansate, viteza difuziei poate deveni decisivă. Permeabilitatea reactanților în matricea de polimer este dependentă de densitatea materialului care variază cu gradul de cristalinitate și cu compactitatea zonelor ordonate și amorfe. Ca regulă generală, zonele ordonate, în special cele cristaline, sînt mult mai compacte și în acestea viteza difuziei reactanților este mult încetinită. Cînd degradarea are loc la temperaturi relativ ridicate, astfel că zonele cristaline dispar, se anulează și deosebirile de comportare între polimeri cu structuri apropiate, dar diferențiați prin gradul de cristalinitate, iar creșterea mobilității segmentale a polimerului accelerează procesul oxidării activate termic (fig. 1). În legătură cu același fenomen, trebuie remarcat că raportul suprafață : volum al probei este important pentru determinarea vitezei degradării. Cînd proba are grosime mare, cînd reactanții nu pot difuza cu viteză suficientă spre interior sau cînd reacția este foarte rapidă și consumă imediat reactantul, procesul de oxidare, hidroliză etc. este limitat la un strat superficial, lăsînd masa interioară a polimerului practic nemodificată. În tabelul 1 se prezintă stabilitatea unor tipuri reprezentative de polimer (fără stabilizator) la acțiunea diferiților factori agresivi din mediu, evaluarea bazîndu-se pe modificările semnificative apărute în structura chimică. Principial, se poate considera că proprietățile polimerului rămîn practic neschimbate dacă numărul actelor elementare de deteriorare ($d$) (scindări ale catenei principale, scindări de atomi sau grupe de atomi de pe catena principală, apariția de noi grupe funcționale în structura polimerului) este foarte mic în comparație cu numărul total al moleculelor polimerului ($p$) în probă, adică dacă se îndeplinește condiția $d/p \ll 1$. Dacă se adoptă ca măsură a degradării fracția ($\alpha$) a legăturilor rupte din catena principală, atunci :

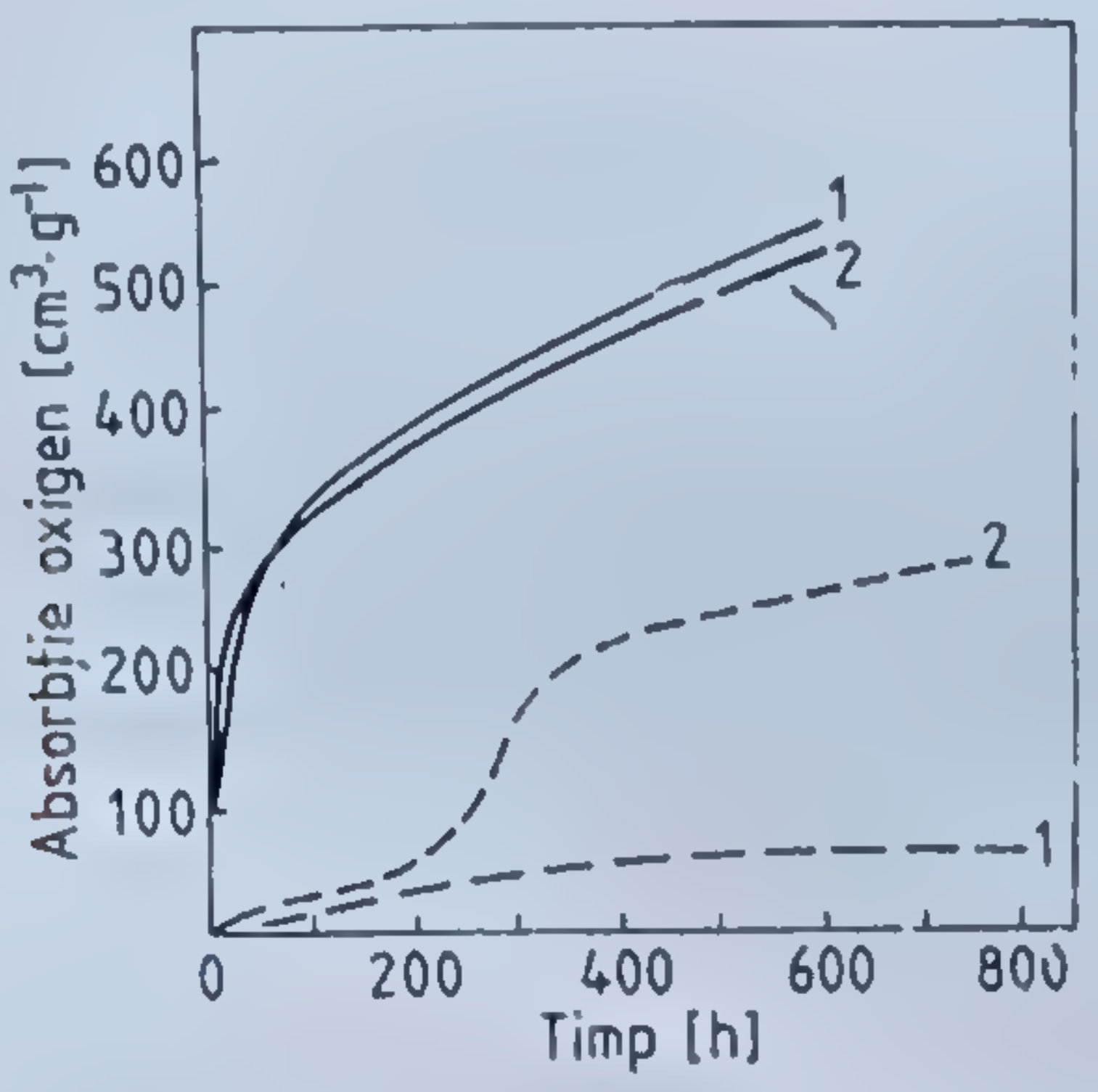


Fig. 1. Influența morfologiei asupra absorbției de oxigen a unor polietene la 100°C (- - - - -) și la 140°C (— — —): *1* — polietenă liniară; *2* — polietenă ramificată.

$$\alpha = \frac{d}{p\,n\,z}$$

*Tabelul 1*

**Stabilitatea unor polimeri (neprotejați) la acțiunea unor factori agresivi din mediu**

| Polimeri | Factori din mediu | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Oxigen activat termic | Oxigen activat fotochimic | Ozon | Umiditate | Combustie |
| *Termoplaste* | | | | | |
| Polietenă (ramificată) | 3 | 4 | 1 | 1 | 4 |
| Polipropenă | 4 | 4 | 1 | 1 | 4 |
| Poliizobutenă | 2 | 4 | 1 | 1 | 4 |
| Polistiren | 2 | 4 | 1 | 1 | 4 |
| Poli(clorură de vinil) | 3 | 3 | 1 | 2 | 2 |
| Poli(tetrafluoretenă) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Polioximetilenă | 4 | 4 | 2 | 3 | 4 |
| Poli(fenilen oxid) | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| Poliacrilonitril | 2 | 3 | 1 | 2 | 2 |
| Poli(acetat de vinil) | 3 | 3 | 1 | 2 | 4 |
| Poli(metacrilat de metil) | 2 | 1 | 1 | 2 | 4 |
| Poli(hexametilen-adipamidă) | 3 | 3 | 1 | 3 | 4 |
| Poli(etilen tereftalat) | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Poli(*m*-fenilen-izoftalimidă) | 1 | 4 | 1 | 2 | |
| Propionat de celuloză | 3 | 4 | 1 | 4 | 4 |
| Policarbonat | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| Polisulfonă | 1 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| ABS | 4 | 4 | 1 | 2 | 4 |
| *Elastomeri* | | | | | |
| Poliizopren | 4 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| Polibutadienă | 4 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| Policloropren | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| Poli(butadienă-co-stiren) (SBR) | 4 | 4 | 4 | 2 | 4 |
| Poli(etenă-co-propenă) | 3 | 4 | 1 | 1 | 4 |
| *Rășini termoreactive* | | | | | |
| Rășină fenol-formaldehidică (șarjată cu lemn) | 2 | 3 | 1 | 4 | 3 |
| Rășină fenol-formaldehidică (șarjată cu mică) | 2 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| Rășină ureo-formaldehidică | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Poliuretan (tip ester) | 3 | 3 | 1 | 4 | 4 |
| Poli(dimetilsiloxan) | 1 | 1 | 1 | 1 | 2 |
| Rășină alchidică (dialil ftalat) | 2 | 2 | 1 | 2 | 3 |

Notarea comportării : 1 — foarte bună ; 2 — bună ; 3 — satisfăcătoare ; 4 — nesatisfăcătoare.

unde $n$ este gradul de polimerizare (numărul unităților de monomer în macromoleculă), iar $z$ = numărul legăturilor în catena principală corespunzătoare unei unități de monomer. Rezultă :

$$\frac{d}{p} = \alpha\,n z = \alpha\,\frac{M}{m}\,z$$

unde $M$ este masa moleculară a polimerului, iar $m$ — masa moleculară a unității de monomer. De aici rezultă drept *criteriu al păstrării proprietăților* polimerului condiția

$$\alpha = \frac{M}{m}\,z \ll 1 \text{ sau } \alpha M \ll \frac{m}{z}$$

În această exprimare, criteriul atrage atenția că, cu cît masa moleculară a polimerului este mai mare, cu atît el este mai susceptibil să-și modifice proprietățile prin degradare. În practică, în materialul polimer se introduc alte ingrediente (șarje, plastifianți etc.), precum și substanțe special destinate să mărească durata de utilizare, numite generic *antidegradanți* sau *stabilizatori*. Alegerea corespunzătoare a antidegradantului se face ținînd seama de natura polimerului și de factorii la a căror acțiune trebuie să reziste; adesea, pentru asigurarea unei durabilități satisfăcătoare, este necesar să se utilizeze doi sau trei antidegradanți concomitent. Tipurile specifice de degradare sînt denumite, de obicei, după natura factorului agresiv: *degradare termică, degradare oxidantă, degradare ozonantă, degradare fotochimică, degradare mecanochimică, degradare radiochimică*. În practică însă, în mod frecvent, se întîlnesc cazuri cînd acționează concomitent mai mulți factori agresivi. Din punct de vedere economic, în domeniul polimerilor degradarea este comparabilă cu coroziunea în domeniul metalelor și de aceea aprofundarea cunoștințelor și perfecționarea mijloacelor de protecție antidegradantă sînt mereu actuale. V. și *durabilitate, îmbătrînire*.

*Bibl.*: Neiman, M. B. (red.), *Starenie i stabilizațiia polimerov*, Himiia, Moskva, 1964; Voigt, J., *Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme*, Springer, Berlin, 1966; Kuzminski, A. S. (red.), *Starenie i stabilizațiia polimerov*, Himiia, Moskva, 1966; Thinius, K., *Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen*, 2 vol., Akademie-Verlag, Berlin, 1969—1970; Hawkins, W. L. (ed.), *Polymer Stabilization*, Interscience, New York, 1972; Jellinek, H. H. G. (ed.), *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1978; Manin, V. N., Gromov, A. N., *Fiziko-himiia stoikosti polimernîh materialov v usloviiah ekspluatații*, Himiia, Leningrad, 1980; Emanuel, N. M., Buceacenko, A. L., *Himiceskaia fizika stareniia i stabilizații polimerov*, Nauka, Moskva, 1982; Kuzminski, A. S., Sedov, V. V., *Himiceskie prevrașceniia elastomerov*, Himiia, Moskva, 1984.

**DEGRADAREA CONTROLATĂ A POLIMERILOR,** degradare, sub acțiunea factorilor din mediul ambiant, avînd loc într-un interval de timp prevăzut (obișnuit, între 3 luni și 5 ani). Produsele din polimeri, cu precădere ambalajele, contribuie într-o măsură tot mai mare la poluarea mediului, fapt resimțit mai ales în zonele industriale și aglomerările urbane, dar și în agricultură. Pentru rezolvarea acestei probleme ecologice este de dorit ca, după îndeplinira scopului pentru care au fost produse, materialele din polimeri să se degradeze sub acțiunea luminii și/sau căldurii solare, devenind friabile, sfărîmîndu-se în particule mici prin eroziune naturală sub acțiunea căldurii, ploii, vîntului; devenite pulberi, materialele intră în sol, sînt atacate și degradate de microorganisme și, eventual, intră în circuitul biologic. În domeniul ambalajelor, cca 80% revine poliolefinelor (polietenă, polipropenă, polistiren) și, de aceea, atenția pentru realizarea unei **d.c. a p.** se concentrează asupra lor; totuși se studiază și posibilitatea **d.c. a p.** mai rezistenți la degradare cum sînt polimerii și copolimerii clorurii de vinil, poliamidele, poliesterii, poliuretanii etc. Metodele de realizare a degradării controlate studiate și aplicate pînă în prezent sînt metode fotochimice (pentru scopuri aplicative trebuie să se realizeze un randament cuantic de ordinul $10^{-3}$), anume prin: sinteza de polimeri cu degradări controlate, modificarea polimerilor după sinteză, introducerea în polimeri a unor aditivi fotosensibilizatori. a) În sinteza poliolefinelor se introduc cantități mici de comonomeri conținînd grupe cetonice (vinilcetonă, vinilfenilcetonă), iar în poliamide, unul dintre reactanți poate conține grupe cetonice astfel ca proprietățile mecanice și termice să nu fie influențate (1—5% grupe carbonil); polimerii rezultați sînt utilizabili pentru diferite ambalaje, inclusiv pentru produse alimentare (de exemplu, produsele cu denumirea comercială Ecolyte). b) Prin modificarea chimică a polimerilor după sinteză (de exemplu iradierea polietenei cu radiații ultraviolete în prezența CO sau $O_2$ se introduc grupe carbonil) se realizează o fotosensibilizare care, ulterior va face ca polimerul să se degradeze sub acțiunea luminii solare într-un timp prevăzut. c) Introducerea unor aditivi fotosensibilizatori este calea cea mai comodă deoarece se poate aplica în cadrul tehnologiilor și instalațiilor de prelucrare existente; au fost studiate în acest scop săruri complexe ale unor metale tranziționale cum sînt Co, Cu, Cr, Mn, Fe în proporție de 0,01—0,1% (asociate cu antioxidanți pentru a preveni degradarea în operațiile de prelucrare), N—Cl și, mai ales, N—Br succinimide în proporție de 1%, halogenmetil-fenilcetone în proporție de 1%, alchene halogenate sau aril-halogenmetani $Ar_n—CH_{3-n}—X$ în proporție de 2—5%; produsele cu astfel de aditivi nu se pot utiliza la ambalarea alimentelor. Aditivi care nu sînt fotosensibilizatori (de exemplu, parafine, acid oleic), introduși în poliolefine pot favoriza degradarea prin faptul că, reacționînd cu macroradicalii ce apar în procesul degradării, realizează ramificări prevenind reacțiile de reticulare. În general, polimerii cu degradare controlată sînt cu 15—20% mai scumpi decît cei nemodificați; pentru recunoaștere se recomandă marcarea lor distinctă; este de dorit, de asemenea, ca evoluția procesului de degradare să poată fi sesizată pe baza schimbării culorii.

V. și *Degradare biochimică, Degradarea fotochimică a polimerilor*

*Bibl.*: Ranby, B., Rabek, J. F., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photo-stabilization of Polymers*, Wiley, New York, 1975, cap. 9, p. 359; Horun, S., *Aplicațiile materialelor plastice*, Ed. Tehnică, București, 1976; Carpov, A., Palamaru, M., *Materiale plastice*, *15*, (1968), p. 133; Czekaj, T., *Polimery* *27*, (1982), p. 465.

**DEGRADAREA FOTOCHIMICĂ A POLIMERILOR,** degradare care are loc prin acțiunea concomitentă a luminii și a unor factori chimici. Radiația luminoasă cea mai importantă este radiația solară ale cărei caracteristici depind de poziția geografică, altitudine, anotimp, ora din zi cînd se face determinarea și starea vremii; sursele artificiale de lumină (fiecare avînd un spectru caracteristic) interesează cu precădere în legătură cu testarea accelerată a stabilității fotochimice (fig. 1). Factorii chimici pot fi dintre cei mai variați, dar cel mai important este oxigenul atmosferic. Lumina absorbită de polimer (*LAP*) se calculează cu relația

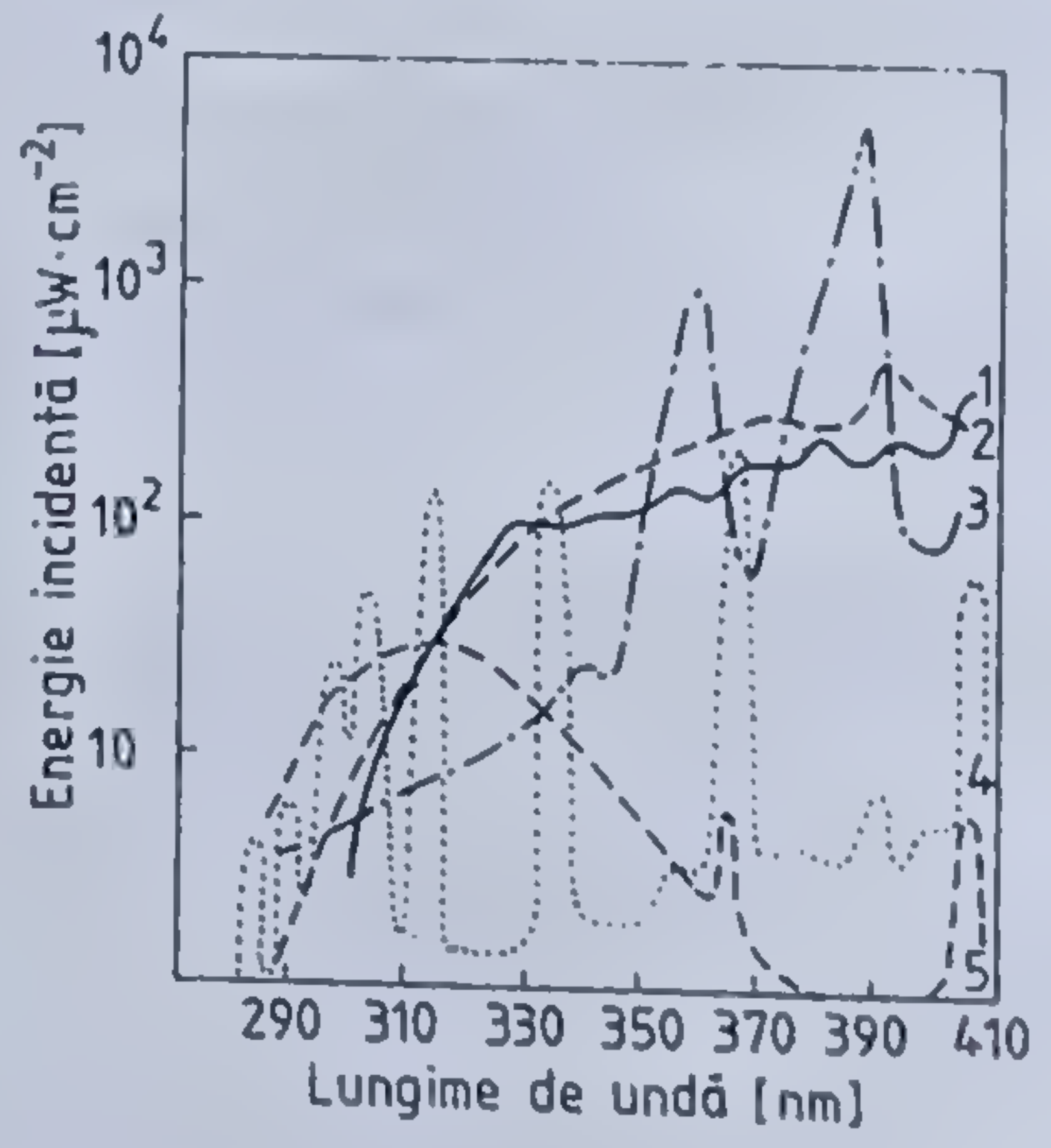
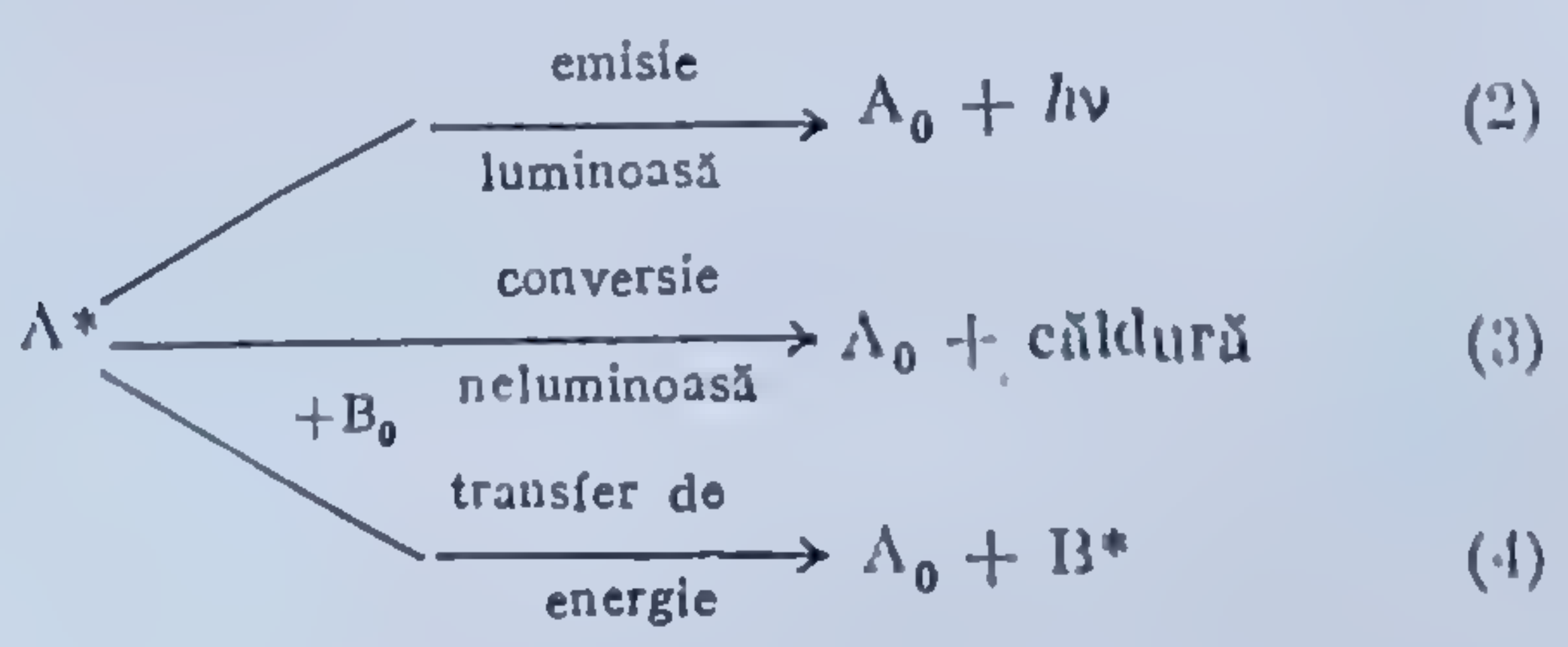


Fig. 1. Distribuția energiei în domeniul ultraviolet al radiației solare și al radiației diferitelor surse:
*1* — radiație solară; *2* — arc Xenon; *3* — arc de cărbune; *4* — lampă cu mercur; *5* — lampă fluorescentă.

$$LAP(\%) = 100 \sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - T(\lambda)] \left[ \frac{A_p(\lambda)}{A_p(\lambda) + A_s(\lambda)} \right] \qquad (1)$$

unde $T(\lambda)$ este lumina totală transmisă prin sistemul polimer + stabilizator la lungimea de undă $\lambda$; $A_p(\lambda)$ — absorbanța polimerului însuși; $A_s(\lambda)$ — absorbanța stabilizatorului pe același domeniu de lungime de undă. Prima condiție necesară pentru desfășurarea unui proces fotochimic este aceea a excitării unei molecule prin absorbția unei cuante de lumină (foton) cu energie suficient de mare; în sistem pot avea loc atît procese fotofizice, cît și procese fotochimice.

*Procesele fotofizice* prezintă interes în special pentru că înțelegerea și utilizarea lor oferă principala cale de realizare a protecției contra **d.f. a p.** Prin absorbția unui foton (excitare), molecula trece din starea fundamentală (de obicei, singlet $S_0$) în starea excitată $S_1$ (mai rar, $S_2$). Revenirea la starea fundamentală se poate produce pe mai multe căi:



poate emite lumină (fluorescență) (2), poate transforma energia primită în energie de vibrație (conversie internă) (3) sau poate modifica spinul unui electron de pe un orbital incomplet trecînd astfel în stare triplet $T_1$ (tranziție între sisteme) din care, în continuare, revenirea la nivelul fundamental de singlet $S^1$ poate decurge prin emiterea unui foton (fosforescență) sau printr-o nouă tranziție între sisteme. Un alt proces fotofizic important constă în transferul de energie către o altă moleculă (4) (în stare $S_1$, dar mai frecvent, în stare $T_1$) și acest proces este important atît în fotodegradarea controlată, cît și în stabilizare (mai ales, cînd starea $T_1$ este o specie reactivă ce suferă reacție fotochimică). Trebuie observat că, prin conversie internă (2) crește energia de vibrație a moleculei și pot avea loc reacții identice cu acelea ce se desfășoară prin excitarea termică a nivelului fundamental; de aceea, unele reacții care apar ca reacții fotochimice (reacții ale stărilor excitate electronic) sînt în realitate reacții termochimice fotoinduse (reacții ale stării fundamentale excitată vibrațional).

*Procesele fotochimice* sînt reacții ale stărilor excitate electronic ($S_1$, $T_1$). Starea de triplet, deși are nivel energetic scăzut, este adesea singura care are o durată de viață suficient de lungă pentru a participa la reacții bimoleculare; totuși, în cazul unor polimeri nu poate fi neglijată nici chimia stării $S_1$. De asemenea, trebuie să se aibă în vedere că unele molecule pot transfera energia luminoasă absorbită, printr-un proces fotofizic de tipul (4), altei molecule și abia aceasta din urmă suferă reacție chimică. Pentru a acționa fotochimic, energia radiației absorbite trebuie să fie mai mare decît energia de disociere a uneia din legăturile chimice din molecula care absoarbe; această condiție este îndeplinită de radiația din domeniul vizibil, dar mai ales din domeniul ultraviolet al spectrului, practic pentru toate tipurile de legături chimice existente în polimeri. Totodată, rezultă că anumite legături sau grupe (cromofori) existente în mod normal sau ca impurități în structura polimerului sau în amestec fizic cu acesta, sînt cu precădere apte să absoarbă radiația luminoasă, și, în consecință, pot înlesni **d.f. a p.** Cînd macromolecula (P) are o structură favorabilă, prin absorbția unui foton trece în starea excitată de triplet

$$P \xrightarrow{h\nu} {}^1P \rightarrow {}^3P \qquad (5)$$

$$^3P + RH \rightarrow \cdot PH + R\cdot \qquad (6)$$

și, în această stare, inițiază procese cu formare de radicali liberi prin transfer de electron sau de hidrogen atomic, reacția putînd avea loc în absența altor reactanți (inclusiv în lipsa $O_2$). Reacțiile din procesul degradării fotochimice pot conduce la scindarea catenelor macromoleculare sau la preponderența reacțiilor de reticulare (tabelul 1), după natura polimerului.

*Tabelul 1*

**Efectele predominante la fotoliza polimerilor solizi (în absența oxigenului)**

| Predomină reticularea (formare de gel) | Predomină scindarea catenei principale (scăderea masei moleculare) |
|---|---|
| Polistiren<br>Poli(*p*-metilstiren)<br>Poli(metilacrilat)<br>Poli(acetat de vinil)<br>Poliacrilonitril<br>Poli(etilentereftalat)<br>Poli(vinilbenzofenonă) | Poli($\alpha$-metilstiren)<br>Poli(metilmetacrilat)<br>Poli(fenil-vinil-cetonă) |

Exemple cu tipurile de macroradicali formați prin fotoliză se dau în tabelul 2. În alte cazuri, fotosensibilizarea se produce la alt reactant decît polimerul, de regulă $O_2$, și au loc reacții de *fotooxidare*:

$$O_2 \xrightarrow{h\nu} {}^1O_2 \qquad (7)$$

$$^1O_2 + P \rightarrow PO_2^{\bullet} \qquad (8)$$

molecula oxigenului trece în stare singlet, foarte reactivă, și produce inițierea autoxidării polimerului. De asemenea, se admite pe baza unor date experimentale, posibilitatea fotoinițierii procesului de degradare în prezența oxigenului prin formarea unui complex cu transfer de sarcină între molecula (macromolecula) de hidrocarbură și $O_2$, complex nestabil care generează specii reactive:

$$RH + O_2 \xrightarrow{h\nu} [RH^+ - - - O_2^-] \rightarrow \text{specii reactive} \qquad (9)$$

precum și posibilitatea ca oxigenul să funcționeze ca dezactivator al stării triplet a unei alchene excitate, iar oxigenul singlet care rezultă va reacționa cu dubla legătură:

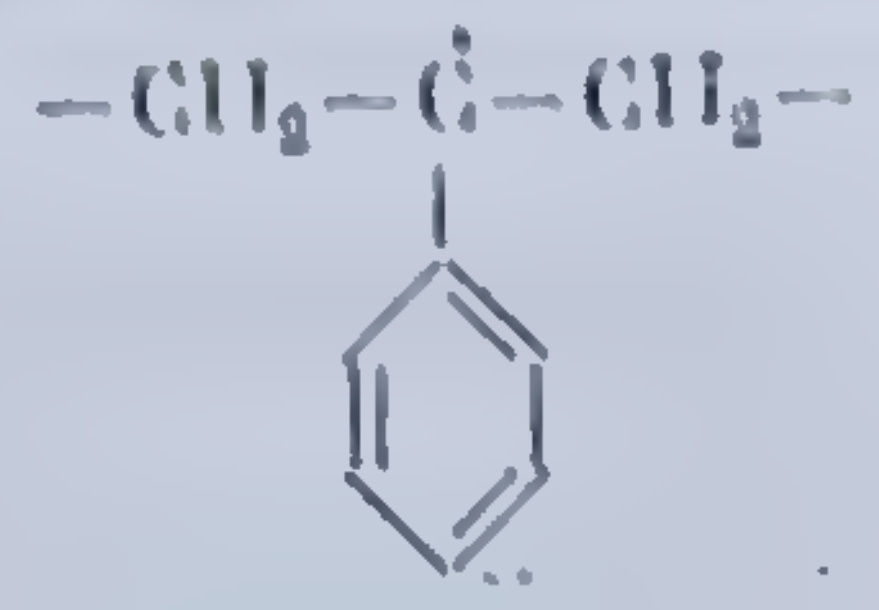
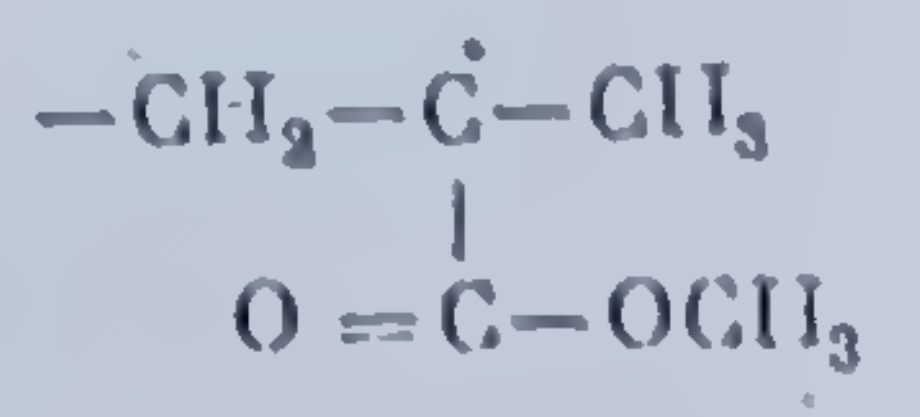
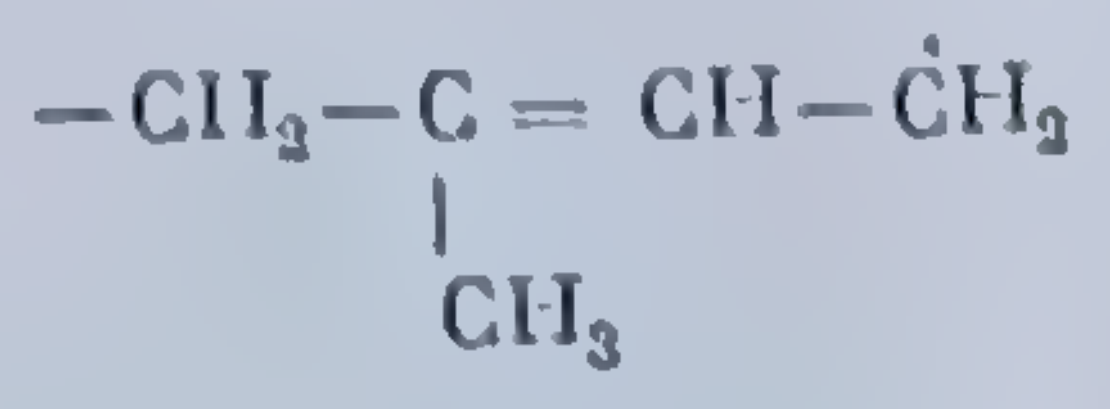
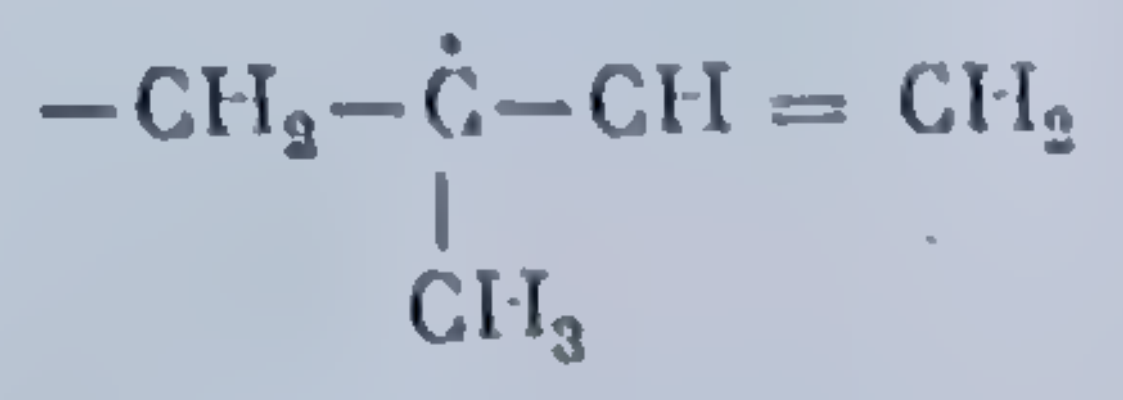
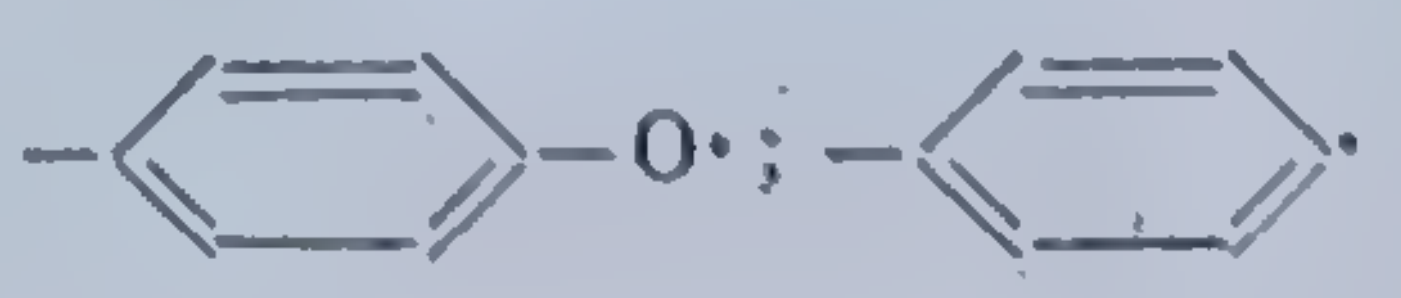
$$^3A + {}^3O_2 \rightarrow A + {}^1O_2 \qquad (10)$$

$$^1O_2 + A \rightarrow AO_2^{\bullet} \qquad (11)$$

formînd radicali peroxi care inițiază degradarea. Inițierea degradării fotochimice se poate produce și prin intermediul $O_3$ ca atare, prin scindarea fotochimică a moleculei $O_3$ cu formarea a două specii reactive, prin scindarea fotochimică a molozonidei cu formare de oxigen singlet (v. și *Degradare ozonantă a polimerilor*). Participarea posibilă a $O_3$ la inițierea degradării fotochimice este susținută de numeroase date experimentale, constatîndu-se, de exemplu, că, la expunerea la lumină, absorbția $O_3$ crește odată cu raportul

*Tabelul 2*

**Tipurile de radicali generați prin fotoliza polimerilor**

| Polimerii | Radicalii generați prin fotoliză | Condițiile de fotoliză | |
|---|---|---|---|
| | | Lungimea de undă a radiației incidente, nm | Temperatura, °C |
| Polistiren |  | 250 | −185 |
| Poli(metilmetacrilat) |  $-CH_2-\underset{O=C-OCH_3}{\dot{C}}-CH_3$<br>$\cdot CH_3$; $\cdot CHO$; $\cdot COOCH_3$ | 254 | −196 |
| *cis*-1,4-Poliizopren |  $-CH_2-\underset{CH_3}{C}=CH-\dot{C}H_2$<br> $-CH_2-\underset{CH_3}{\dot{C}}-CH=CH_2$ | lampă vapori mercur | −196 |
| Poli(etilentereftalat) | $-CH_2-CH_2-O\cdot$ | 313 | 25 |
| Policarbonat |  | lampă vapori mercur | −196 |
| Policaprolactamă | $-CH_2-\dot{C}H-CH_2-$<br>$-CH_2-\dot{C}=O$ | 250−600 | −196 |

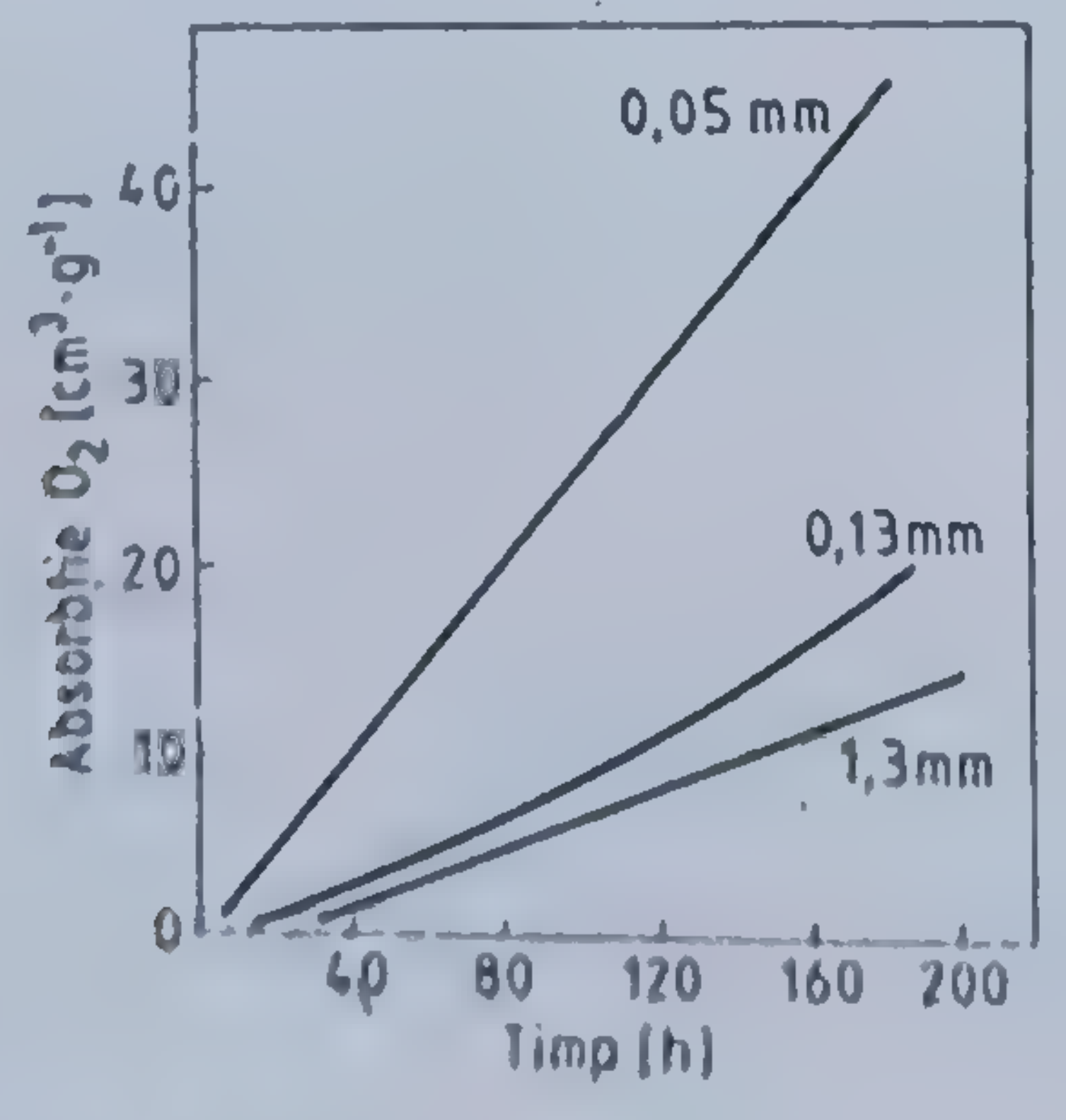


Fig. 2. Influența grosimii filmului de polietenă ramificată asupra degradării fotoxidante (radiație „solară" artificială, 30°C).

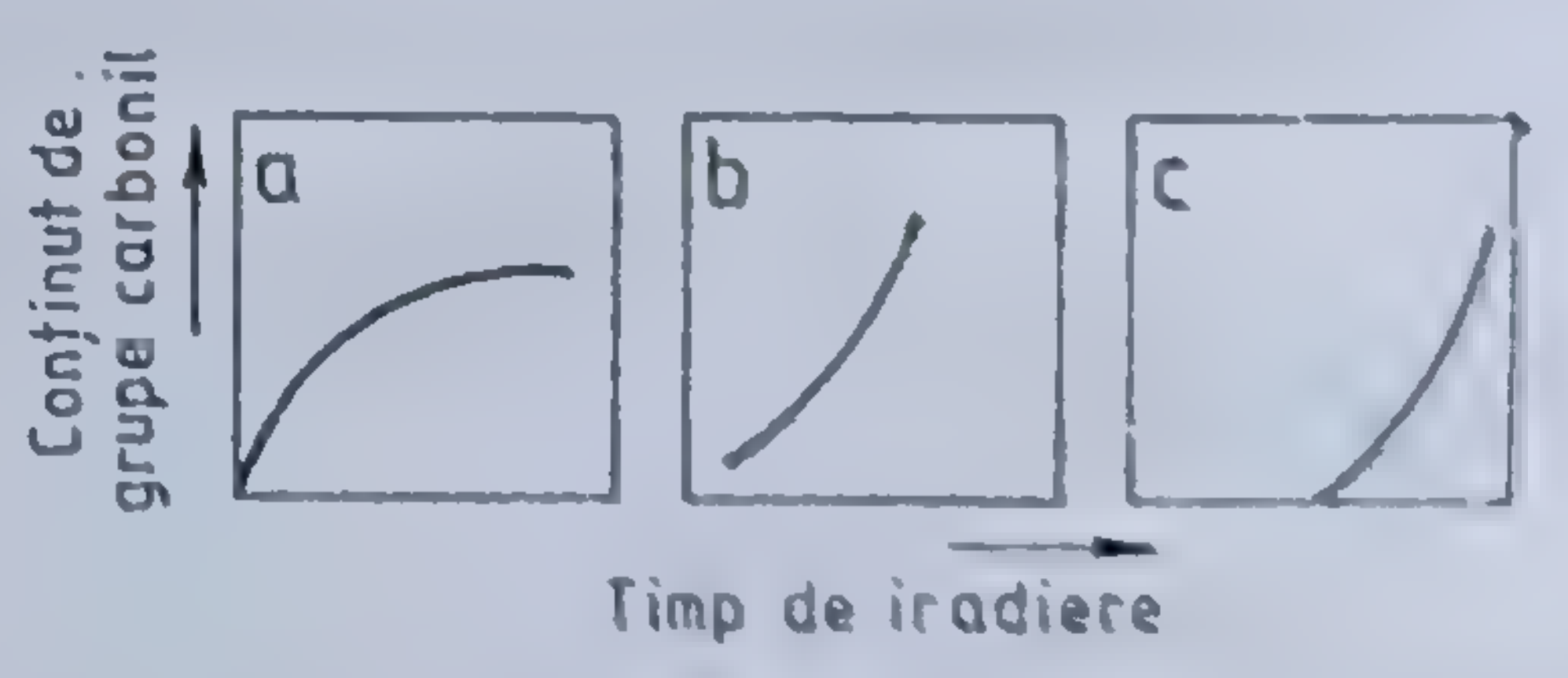


Fig. 3. Reprezentarea schematică a degradării fotoxidante sensibilizate a polimerilor:
*a* — sensibilizare urmată de autofrînare; *b* — autoxidare; *c* — sensibilizare cu autoxidare.

suprafață : volum al probei (fig. 2), cunoscînd că atacul $O_3$ are loc la suprafață. În condiții de sensibilizare, degradarea fotoxidantă poate decurge cu implicarea directă a oxigenului (excitarea moleculei $O_2$, formarea $^1O_2$) sau prin formarea unor intermediari reactivi ce reacționează cu $O_2$. Fenomenologic, sînt posibile trei moduri de evoluție a procesului de fotoxidare sensibilizată a polimerilor (fig. 3). Degradarea fotochimică a diferitelor tipuri de polimeri nu apare totuși ca un proces catastrofic și acest fapt se datorește absorbanței slabe, randamentului cuantic scăzut ($10^{-2}-10^{-4}$), viscozității mari a mediului care întîrzie îndepărtarea perechilor de radicali formați la scindarea catenelor favorizînd recombinarea lor (efect de celulă). Lungimile de undă ale radiațiilor la care sensibilitatea unor polimeri este maximă sînt prezentate în tabelul 3. Dacă iluminarea este omogenă și suficient de intensă, în condiții de transparență, iar fotoliza se produce aleatoriu, reducerea masei moleculare se corelează cu doza absorbită și cu randamentul cuantic după ecuații similare cu cele cunoscute pentru radioliza polimerilor atît pentru cazul scindării exclusive, cît și pentru scindare simultană cu reticulare. Absorbția luminii este independentă de temperatură (în domeniul de temperatură uzual pentru polimerii organici); modificarea randamentului fotochimic cu temperatura se poate datora deci numai modificării stării fizice a polimerului sau depășirii nivelului energiilor de activare; astfel, la temperaturi ridicate, devin posibile reacții care, la temperaturi scăzute sînt foarte lente sau imposibile. În majoritatea cazurilor, reacțiile de tip (5)−(11) pot avea loc concomitent, preponderența uneia dintre ele depinzînd de structura polimerului, natura impurităţilor, favorizarea unor reacţii secundare. Iniţierea degradării fotochimice realizată prin reacţii de diferite tipuri este continuată prin reacţii la care participă impurităţile cu acţiune catalitică, grupe hidroperoxid, grupe carbonil etc. Un rol de importanţă deosebită este atribuit grupelor carbonil prezente în mod normal în structura a numeroşi polimeri (poliesteri, poliamide, poliuretani, esteri ai celulozei etc.) sau sub forma de impurităţi structurale (formate în timpul sintezei şi prelucrării polimerului), practic în toţi polimerii, începînd cu poliolefinele şi polidienele. Acest rol se datoreşte posibilităţii grupei C=O de a absorbi radiaţia luminoasă, precum şi de a participa la reacţii subsecvente (cunoscute şi sub numele de reacţii Norish de tip I şi II). Astfel, *poliolefinele* ar trebui să fie rezistente la degradarea fotochimică, dar prezenţa impurităţilor le face susceptibile la acest tip de degradare. În fig. 4 se prezintă degradarea fotoxidantă a trei poliolefine cu structuri diferite. Viteza degradării fotochimice a polietenei creşte cu temperatura, raportul suprafaţă : volum, concentraţia $O_2$ şi cu creşterea dezordinii moleculare, dar este practic independentă de umiditate şi de concentraţiile mici de antioxidanţi. Aşa cum reiese din fig. 5, degradarea fotochimică a polietenei conduce la formarea de grupe carbonil, hidroxil şi vinil, iar la expuneri îndelungate procesul devine autocatalitic. Mecanismul degradării polietenei, care concordă în prezent cel mai bine cu datele experimentale, include succesiunea de reacţii :

*Tabelul 3*

**Lungimile de undă ale radiaţiilor ultraviolete la care sensibilitatea unor polimeri este maximă**

| Polimerul | Lungimea de undă, nm |
|---|---|
| Polietenă | 300 |
| Polipropenă | 310 |
| Poli(etenă-co-propenă) | <200 |
| Polistiren | 318 |
| Polidiene (polibutadienă, poliizopren) | <220 |
| Poli(clorură de vinil) | 310 |
| Poli(clorură de vinil-co-acetat de vinil) | 322 şi 364 |
| Poliformaldehidă | 300—320 |
| Poliesteri | 325 |
| Poli(metacrilat de metil) | 290—315 |
| Policarbonat | 295 |
| Poliamide | 400 |
| Celuloză acetat | 320 |
| Celuloză nitrat | 310 |
| Poli(dimetilsiloxan) | <160 |
| Poli(dimetilsiloxan) cu grupe vinil şi fenil | <300 |

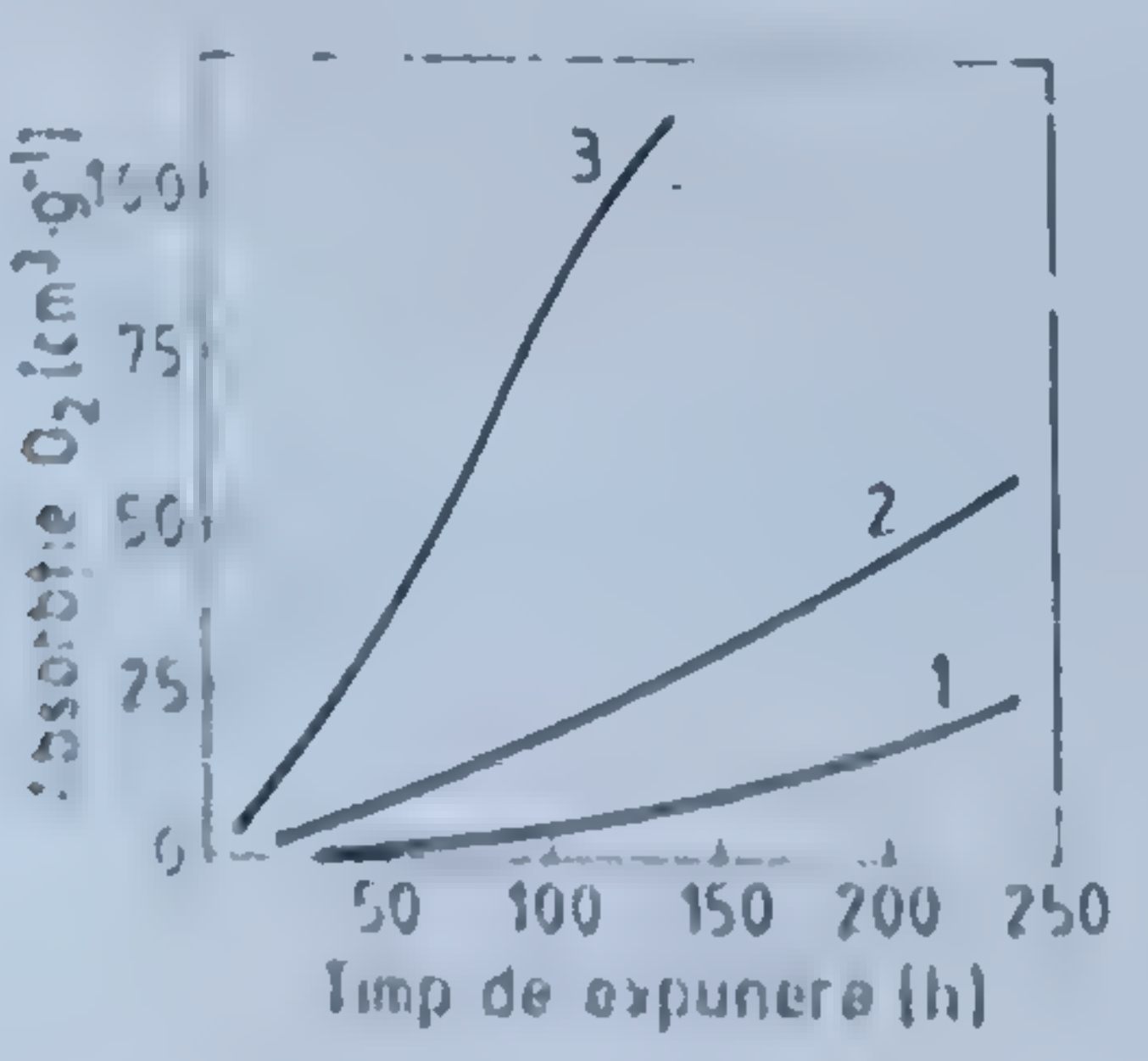


Fig. 4. Degradarea fotoxidantă a trei tipuri de poliolefine (la 30°C) :
*1* — polietenă ramificată ; *2* — polipropenă ; *3* — poli (4-metilpentenă-1).

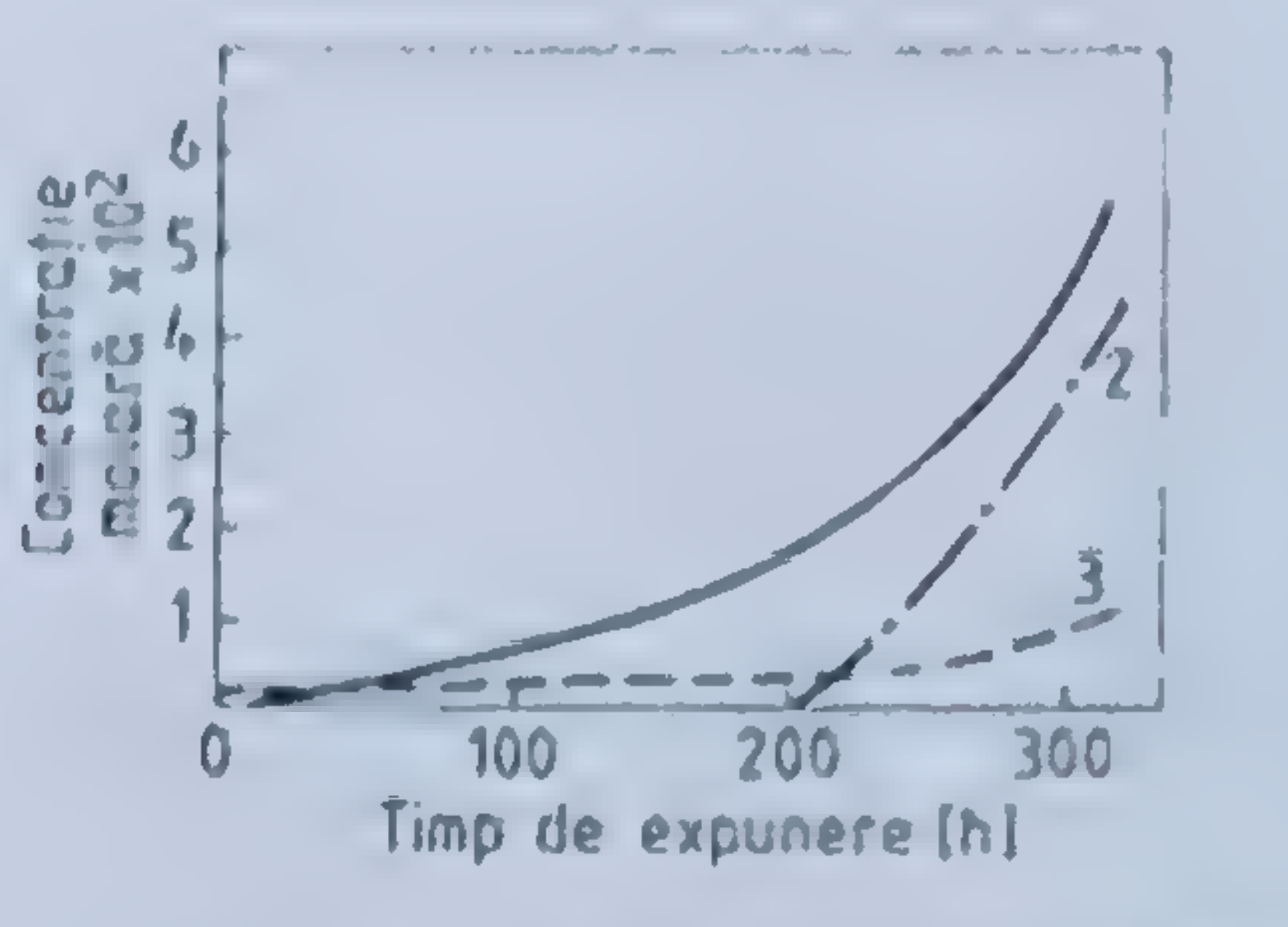
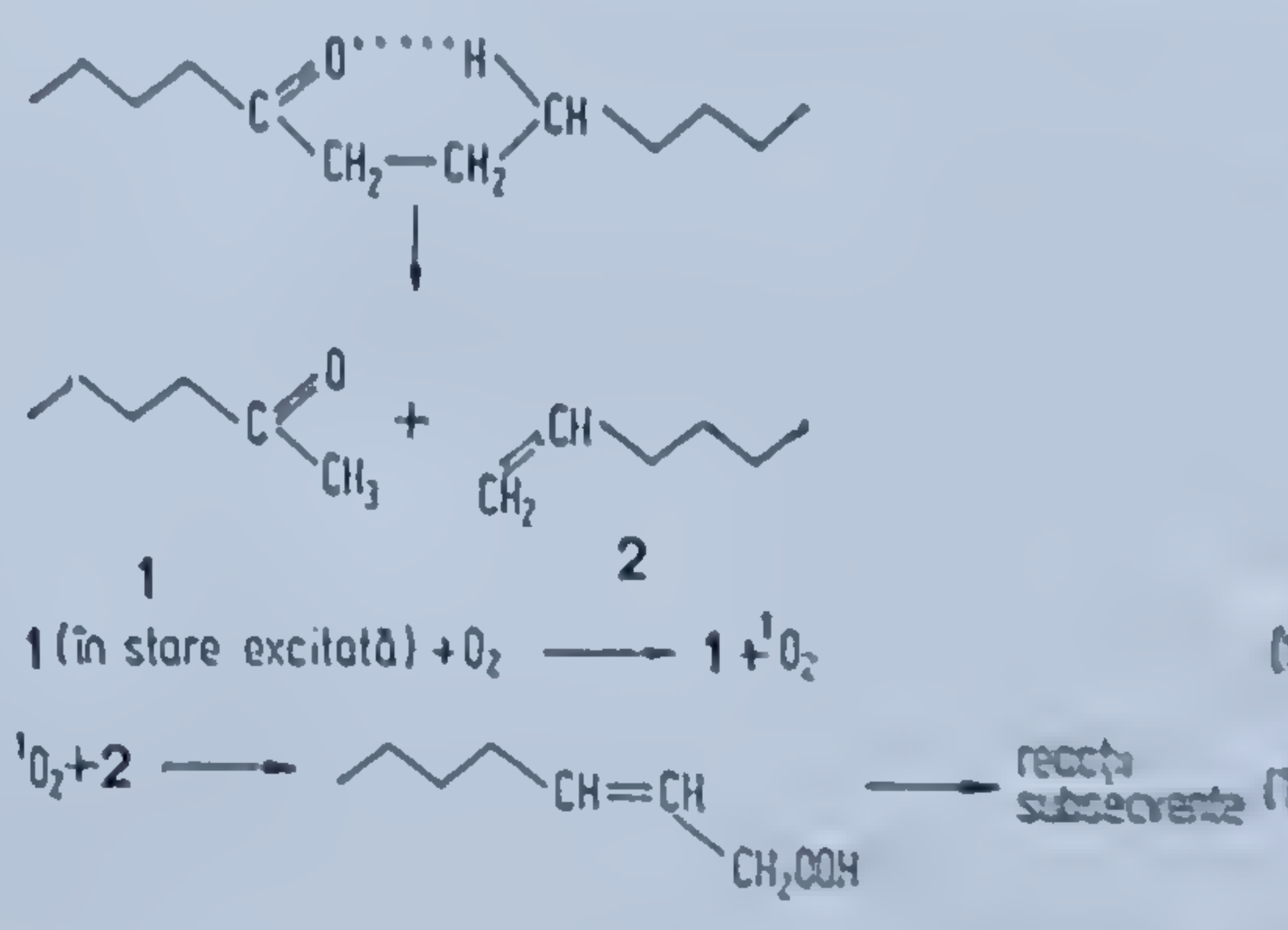


Fig. 5. Formarea unor grupe oxigenate la degradarea fotoxidantă a polietenei :
*1* — carbonil ; *2* — hidroxil ; *3* — vinil.



(12)

$$1\,(\text{în stare excitată}) + O_2 \longrightarrow 1 + {}^1O_2 \qquad (13)$$

(14)

în care absorbţia unui foton de către grupa carbonil conduce la starea excitată $n-\pi^*$ şi scindarea catenei (12) cu formarea unei cetone **1** şi a unei olefine **2** ; starea excitată a grupei carbonil poate fi dezactivată prin transfer de energie la o moleculă $O_2$ care trece în stare singlet şi reacţionează cu olefina **2**. Acest mecanism nu explică, totuşi, independenţa vitezei degradării fotochimice de concentraţia grupelor carbonil din polimer. Prezenţa hidrogenului la un atom C terţiar face polipropena mult mai susceptibilă la degradare decît polietena ; de asemenea, această poliolefină poate conţine, ca impurităţi structurale, mai multe tipuri de grupe carbonil care, împreună cu impurităţile de tip hidroperoxid, acţionează ca iniţiatori de fotoxidare. Degradarea fotochimică a *polistirenului* este însoţită de îngălbenire şi, spectroscopic, au fost puse în evidenţă grupe carbonil şi hidroxil. Efectul cinetic al înlocuirii H cu D la atomul din poziţia α a condus la concluzia că etapa decisivă de viteză este ruperea acestei legături $H-C_{tert}$. Închiderea culorii a fost atribuită formării de duble legături tensionate (din cauza mobilităţii reduse a macromoleculelor) şi formării de structuri chinometan. *Polidienele* (între care fac parte principalele cauciucuri de uz general : polibutadiena şi copolimerii butadienei, poliizoprenul etc.) au fost mai puţin studiate, probabil datorită faptului că se utilizează cu precădere în compoziţii şarjate cu negru de fum, care sînt puţin afectate de degradarea fotochimică ; în compoziţii neşarjate, şarjate cu şarje albe sau colorate, degradarea fotochimică poate include două tipuri de reacţii : în absenţa $O_2$ (fotoliză, izomerizare, ciclizare) şi reacţii de fotoxidare. În degradarea fotoxidantă au fost puşi în evidenţă hidroperoxizi ca iniţiatori ai procesului şi concentraţia lor creşte autocatalitic pînă la atingerea unui anumit nivel ; deoarece randamentul cuantic al descompunerii hidroperoxizilor (sub acţiunea radiaţiei de 254 nm) a fost găsit merului, natura impurităţilor, favorizarea unor reacţii secundare. Iniţierea degradării fotochimice realizată prin reacţii de diferite tipuri este continuată prin reacţii la care participă impurităţile cu acţiune catalitică, grupe hidroperoxid, grupe carbonil etc. Un rol de importanţă deosebită este atribuit grupelor carbonil prezente în mod normal în structura a numeroşi polimeri (poliesteri, poliamide, poliuretani, esteri ai celulozei etc.) sau sub forma de impurităţi structurale (formate în timpul sintezei şi prelucrării polimerului), practic în toţi polimerii, începînd cu poliolefinele şi polidienele. Acest rol se datoreşte posibilităţii grupei C=O de a absorbi radiaţia luminoasă, precum şi de a participa la reacţii subsecvente (cunoscute şi sub numele de reacţii Norish de tip I şi II). Astfel, *poliolefinele* ar trebui să fie rezistente la degradarea fotochimică, dar prezenţa impurităţilor le face susceptibile la acest tip de degradare. În fig. 4 se prezintă degradarea fotoxidantă a trei poliolefine cu structuri diferite. Viteza degradării fotochimice a polietenei creşte cu temperatura, raportul suprafaţă : volum, concentraţia $O_2$ şi cu creşterea dezordinii moleculare, dar este practic independentă de umiditate şi de concentraţiile mici de antioxidanţi. Aşa cum reiese din fig. 5, degradarea fotochimică a polietenei conduce la formarea de grupe carbonil, hidroxil şi vinil, iar la expuneri îndelungate procesul devine autocatalitic. Mecanismul degradării polietenei, care concordă în prezent cel mai bine cu datele experimentale, include succesiunea de reacţii :

*Tabelul 3*

**Lungimile de undă ale radiaţiilor ultraviolete la care sensibilitatea unor polimeri este maximă**

| Polimerul | Lungimea de undă, nm |
|---|---|
| Polietenă | 300 |
| Polipropenă | 310 |
| Poli(etenă-co-propenă) | <200 |
| Polistiren | 318 |
| Polidiene (polibutadienă, poliizopren) | <220 |
| Poli(clorură de vinil) | 310 |
| Poli(clorură de vinil-co-acetat de vinil) | 322 şi 364 |
| Poliformaldehidă | 300—320 |
| Poliesteri | 325 |
| Poli(metacrilat de metil) | 290—315 |
| Policarbonat | 295 |
| Poliamide | 400 |
| Celuloză acetat | 320 |
| Celuloză nitrat | 310 |
| Poli(dimetilsiloxan) | <160 |
| Poli(dimetilsiloxan) cu grupe vinil şi fenil | <300 |

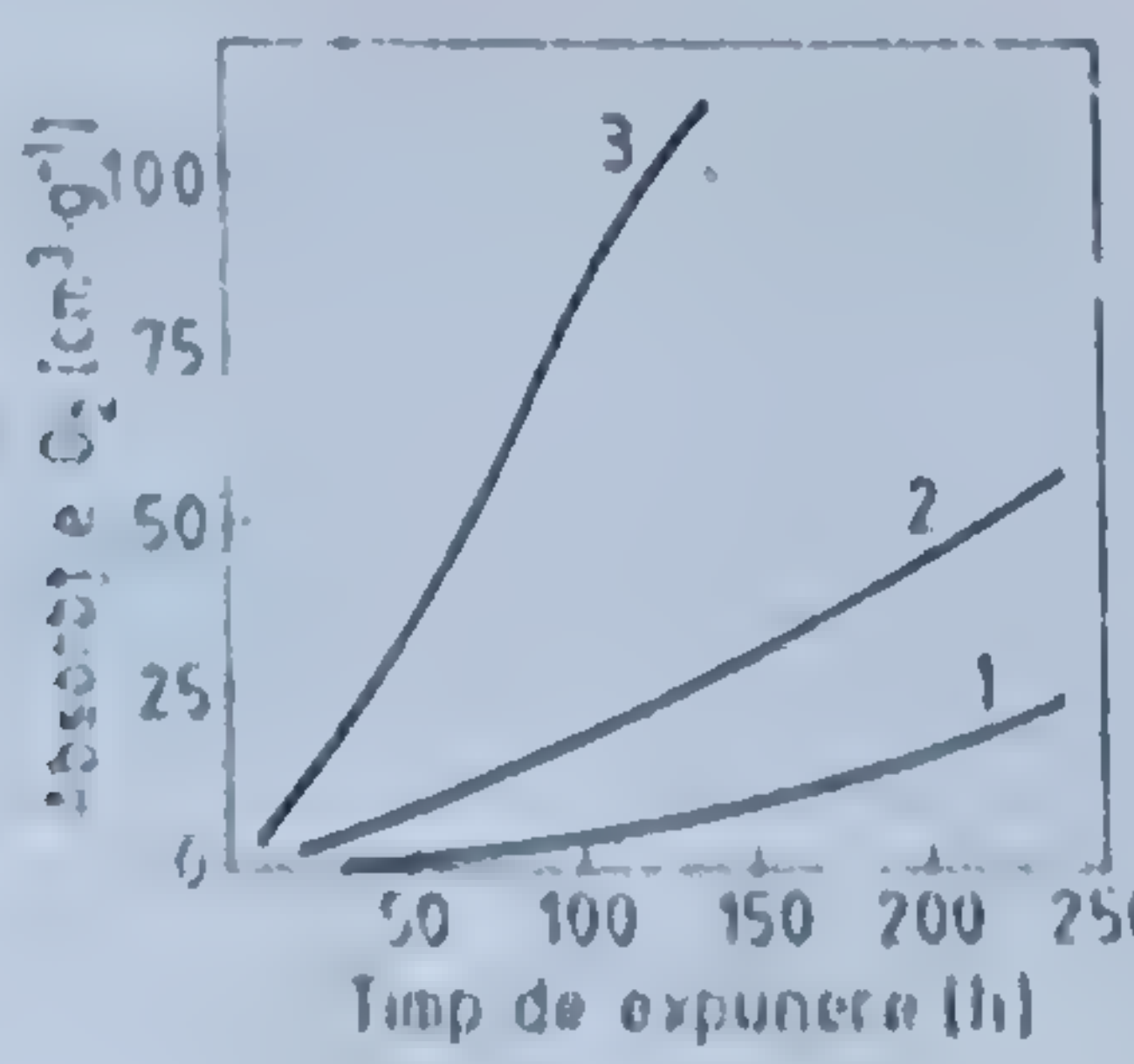


Fig. 4. Degradarea fotoxidantă a trei tipuri de poliolefine (la 30°C) :
*1* — polietenă ramificată ; *2* — polipropenă ; *3* — poli (4-metilpentenă-1).

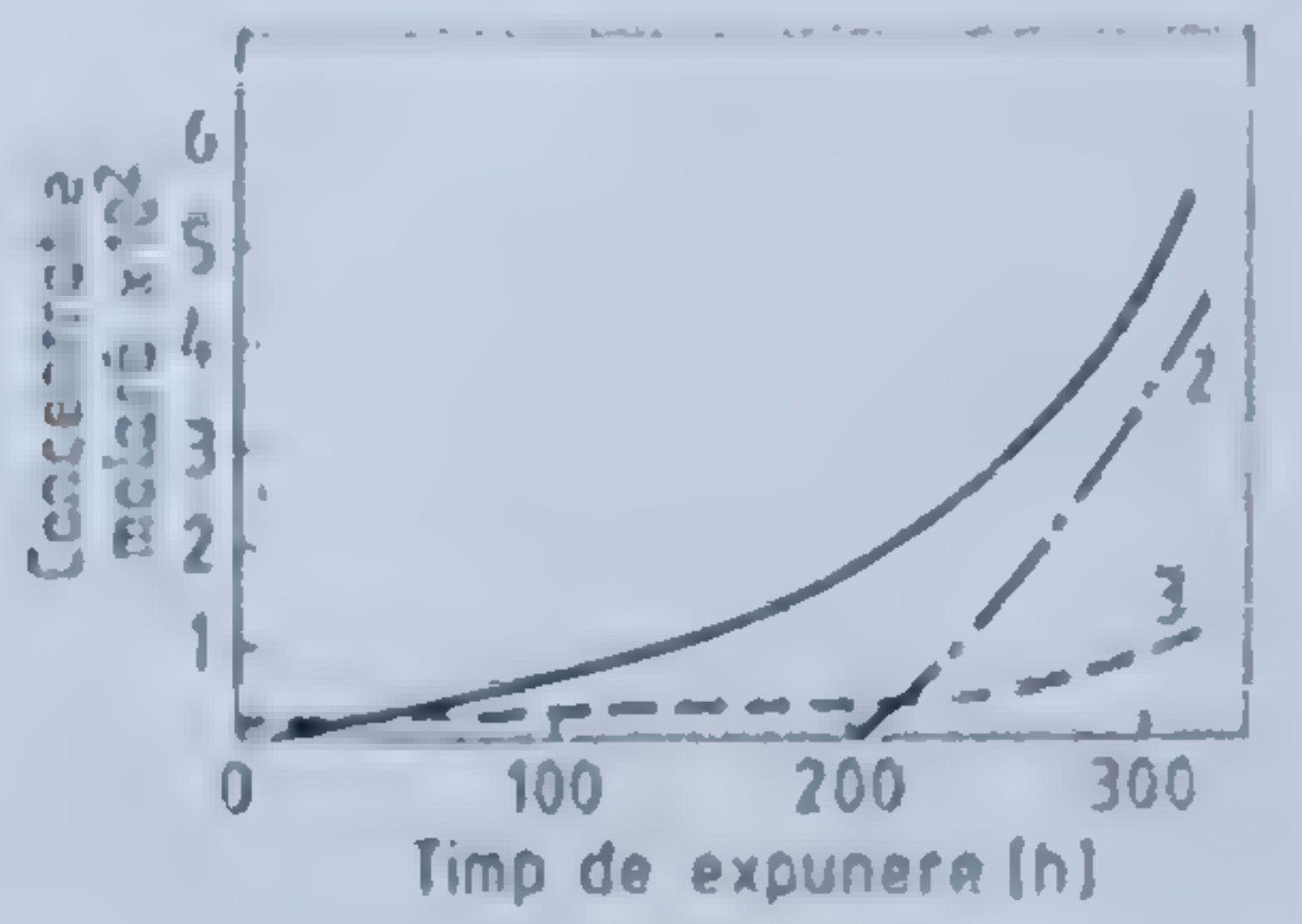
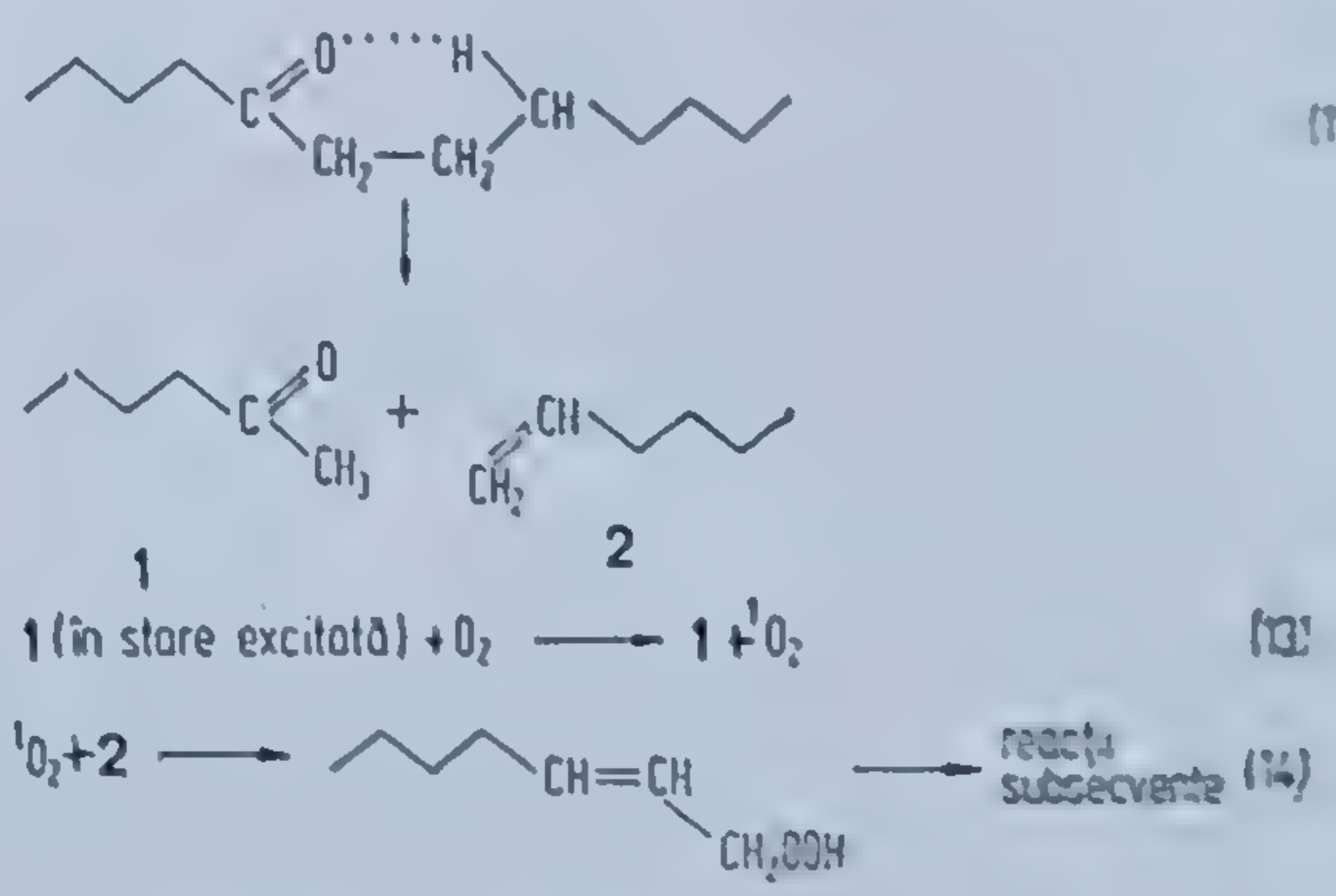
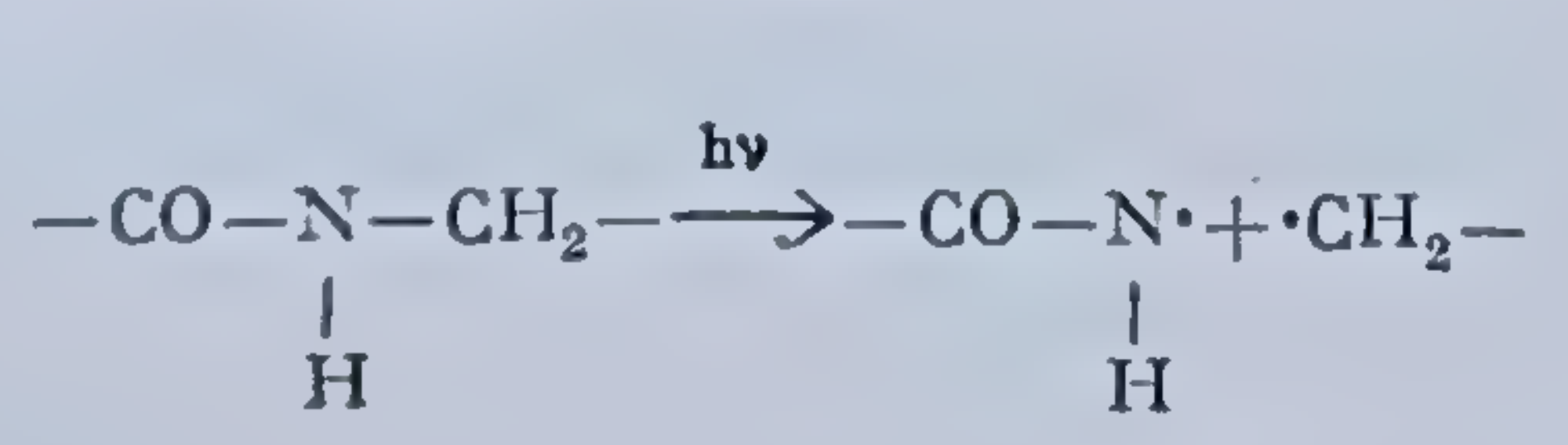


Fig. 5. Formarea unor grupe oxigenate la degradarea fotoxidantă a polietenei :
*1* — carbonil ; *2* — hidroxil ; *3* — vinil.



în care absorbţia unui foton de către grupa carbonil conduce la starea excitată $n-\pi^*$ şi scindarea catenei (12) cu formarea unei cetone **1** şi a unei olefine **2** ; starea excitată a grupei carbonil poate fi dezactivată prin transfer de energie la o moleculă $O_2$ care trece în stare singlet şi reacţionează cu olefina **2**. Acest mecanism nu explică, totuşi, independenţa vitezei degradării fotochimice de concentraţia grupelor carbonil din polimer. Prezenţa hidrogenului la un atom C terţiar face polipropena mult mai susceptibilă la degradare decît polietena ; de asemenea, această poliolefină poate conţine, ca impurităţi structurale, mai multe tipuri de grupe carbonil care, împreună cu impurităţile de tip hidroperoxid, acţionează ca iniţiatori de fotoxidare. Degradarea fotochimică a *polistirenului* este însoţită de îngălbenire şi, spectroscopic, au fost puse în evidenţă grupe carbonil şi hidroxil. Efectul cinetic al înlocuirii H cu D la atomul din poziţia α a condus la concluzia că etapa decisivă de viteză este ruperea acestei legături $H—C_{terţ}$. Închiderea culorii a fost atribuită formării de duble legături tensionate (din cauza mobilităţii reduse a macromoleculelor) şi formării de structuri chinometan. *Polidienele* (între care fac parte principalele cauciucuri de uz general : polibutadiena şi copolimerii butadienei, poliizoprenul etc.) au fost mai puţin studiate, probabil datorită faptului că se utilizează cu precădere în compoziţii şarjate cu negru de fum, care sînt puţin afectate de degradarea fotochimică ; în compoziţii neşarjate, şarjate cu şarje albe sau colorate, degradarea fotochimică poate include două tipuri de reacţii ; în absenţa $O_2$ (fotoliză, izomerizare, ciclizare) şi reacţii de fotoxidare. În degradarea fotoxidantă au fost puşi în evidenţă hidroperoxizi ca iniţiatori ai procesului şi concentraţia lor creşte autocatalitic pînă la atingerea unui anumit nivel ; deoarece randamentul cuantic al descompunerii hidroperoxizilor (sub acţiunea radiaţiei de 254 nm) a fost găsit apropiat de unitate, s-a dedus că fotoxidarea legăturilor olefinice decurge prin mecanism radicalic înlănţuit, ceea ce poate explica fenomenul de autocataliză cunoscut pentru fotoxidarea cauciucului. *Poli(clorura de vinil)* şi *poli(clorura de viniliden)* suferă degradarea fotochimică relativ rapid, cu dehidroclorurare şi alterarea culorii, dar fără afectarea considerabilă a proprietăţilor mecanice; acest fenomen este asemănător, în anumite privinţe, cu degradarea termică a aceloraşi polimeri (v. *Degradare termică a polimerilor*), dar reacţiile de oxidare şi reticulare au, probabil, un rol mai important. Natura fazei de iniţiere nu este complet elucidată, dar se cunoaşte că clorurile de alchil (stabile la radiaţie ultravioletă, în stare pură) se descompun în prezenţa compuşilor cu grupe carbonil care acţionează ca fotosensibilizatori; structurile nesaturate, care apar ca rezultat al acţiunii căldurii în procesele de prelucrare, pot constitui, de asemenea, sensibilizatori. Polimerii complet halogenaţi, cum ar fi *poli(tetrafluoretilena)* şi *poli(clortrifluoretilena)* sînt practic stabili la degradarea fotochimică, în primul rînd ca rezultat al valorii mari a energiei legăturilor din structura acestor macromolecule. *Poli(metilmetacrilatul)* are o bună rezistenţă intrinsecă la degradare fotochimică, în primul rînd datorită lipsei unei absorbţii de radiaţie sub 285 nm; punerea în valoare a acestei caracteristici trebuie asigurată prin evitarea oricăror impurităţi cu rol fotosensibilizator; în cazul în care degradarea este iniţiată, ea ar urma, probabil, o cale similară cu aceea a degradării termice (v. *Degradarea termică a polimerilor*). *Poli(etilentereftalatul)*, în absenţa fotosensibilizatorilor, este rezistent la degradarea fotochimică. *Poli(butilentereftalat-co-tetrametileneterul)* (Hytrel), în absenţa unei protecţii corespunzătoare, suferă degradare fotochimică, probabil datorită sensibilităţii blocurilor polieterice. *Policarbonaţii* se îngălbenesc sub acţiunea luminii, dar stratul superficial colorat previne degradarea în masă a acestui tip de polimeri. *Poliacetalii* se degradează relativ uşor şi degradarea fotochimică în cazul lor include, probabil, depolimerizare şi oxidare. *Poliamidele* pot suferi degradare fotochimică printr-o primă reacţie de fotoliză de tipul



$$-CO-\underset{\substack{|\\H}}{N}-CH_2- \xrightarrow{h\nu} -CO-\underset{\substack{|\\H}}{N}\cdot + \cdot CH_2- \qquad (15)$$

dar reacţii de hidroliză a grupei amidice şi de fotoxidare a segmentelor polimetilenice pot contribui la procesul general de degradare. *Poli(acrilonitrilul)*, la temperaturi moderate, este rezistent la degradarea fotochimică. *Celuloza* şi *derivaţii celulozei* sînt deosebit de sensibili la degradarea fotochimică, iar numeroşi coloranţi ca şi umiditatea favorizează procesul degradării. În general, **d.f.** a **p.** se reflectă în modificarea structurii chimice (scindări şi reticulări de catene, apariţia de duble legături şi de grupe oxigenate etc.) care antrenează modificări ale proprietăţilor optice (adesea vizibile prin schimbarea culorii, rigidizarea şi fisurarea superficială etc.), electrice (formarea de grupe polare defavorizează caracteristicile dielectrice de volum şi de suprafaţă şi altele) şi mecanice, ceea ce în ansamblu conduce la diminuarea pînă la anularea valorii de întrebuinţare a produselor din polimerii respectivi.

**Protecţia contra d.f. a p.** Se poate realiza prin utilizarea aşa-zişilor *fotostabilizatori* care pot fi materiale cu rol de ecranare, aditivi absorbanţi în ultraviolet, aditivi dezactivatori ai stărilor excitate; de asemenea, stabilitatea la **d.f. a p.** poate fi îmbunătăţită prin purificarea polimerului sau prin limitarea pătrunderii radiaţiei; o categorie aparte de aditivi o constituie antioxidanţii fotochimici.

*Agenţii de ecranare* funcţionează prin absorbţia (cvasi)integrală a radiaţiei luminoase înainte ca aceasta să atingă suprafaţa polimerului sau prin limitarea pătrunderii radiaţiei în masa polimerului. Agenţii de ecranare includ acoperiri (vopsiri, acoperiri metalice), precum şi aditivi (în special, pigmenţi) încorporaţi în masa polimerului. Deşi protecţia se realizează, în primul rînd, printr-o acţiune fizică, unele reacţii chimice pot fi importante. Acoperirile pot realiza funcţia de ecranare prin natura polimerului, prin pigmentul sau absorbantul de ultraviolete încorporat într-un polimer altfel vulnerabil. Straturi cu efect protector se pot realiza şi prin procedee mai deosebite cum ar fi exsudarea unei anumite substanţe din masa polimerului sau prin modificarea morfologiei superficiale a polimerului, astfel ca să se reducă permeabilitatea la $O_2$. Introducerea unor pigmenţi în polimeri este o metodă foarte eficientă şi practică de realizare a protecţiei contra degradării fotochimice; eficienţa lor depinde de concentraţie, mărimea particulelor, gradul de dispersie; eficienţa fotostabilizatoare a pigmenţilor scade la trecerea de la culori închise la culori deschise, iar pigmenţii care difuzează radiaţia incidentă pot mări viteza degradării fotochimice. Pigmentul pe departe cel mai eficient este negrul de fum (tabelul 4); în afară de funcţia de ecranare, el acţionează şi ca absorbant de lumină (datorită structurilor aromatice polinucleare de pe suprafaţă) şi, de asemenea, inhibă degradarea oxidantă care se dezvoltă paralel cu degradarea fotochimică.

*Tabelul 4*

**Efectul negrului de fum asupra rezistenţei unor polimeri la expunerea în aer liber**

| Polimerii | Negru de fum | | Durata pînă la apariţia unor deteriorări superficiale vizibile, ani |
|---|---|---|---|
| | Tipul | Părţi masă la 100 părţi masă polimer | |
| Polietenă | — | — | 1—1,5 |
| Polietenă | MPC | 1 | 25 |
| Poli(clorură de vinil) plastifiată | — | — | 1—2 |
| Poli(clorură de vinil) plastifiată | MPC | 10 | 15 |
| Policloropren | — | — | 0,5—1 |
| Policloropren | SRF | 40 | 20 |

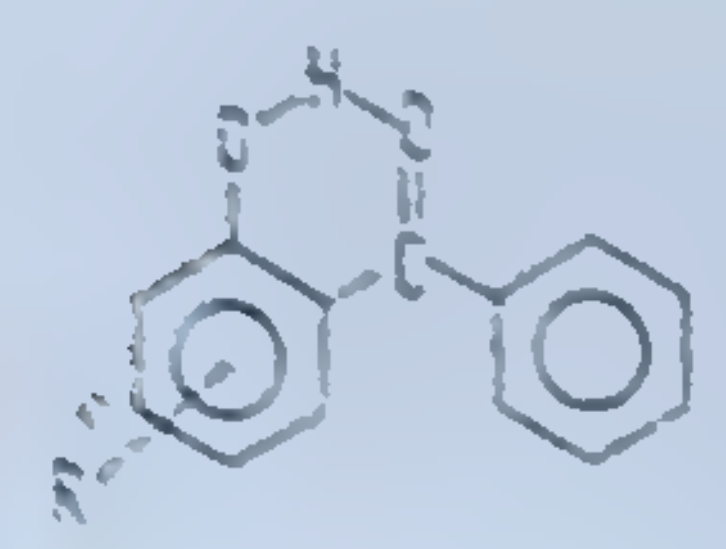
*Absorbanţii de radiaţii ultraviolete* funcţionează prin disiparea energiei absorbite (care, altfel, ar iniţia degradarea fotochimică); prin definiţie, ei sînt agenţi de ecranare pentru domeniul ultraviolet al spectrului dar, obişnuit, sînt transparenţi pentru restul spectrului. Eficienţa protectoare ($EP$) a unui stabilizator de tip absorbant se poate calcula cu relaţia:

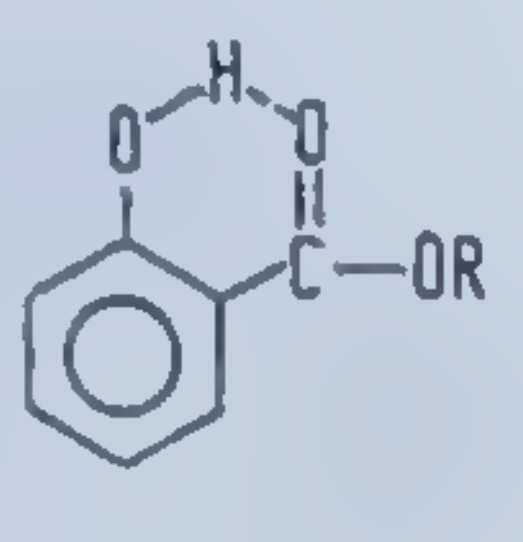
$$EP = \frac{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(1-10^{-b_p a_p(\lambda) c_p})}{\sum_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0[1-10^{b_s[a_p(\lambda)c_p + a_s(\lambda)c_s]}] \cdot \dfrac{a_p(\lambda)\,c_p}{a_p(\lambda)\,c_p + a_s(\lambda)c_s}} \qquad (16)$$

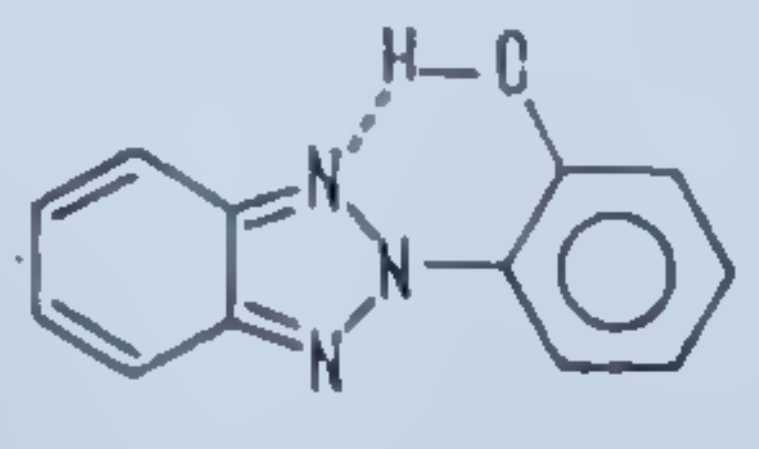
unde $I_0(\lambda)$ este intensitatea luminii incidente la $\lambda$; $b_p$ — grosimea polimerului neprotejat, mm; $b_s$ — grosimea polimerului protejat; $a_p(\lambda)$ — absorbtivitatea polimerului la $\lambda$; $a_s(\lambda)$ absorbtivitatea stabilizatorului la $\lambda$; $c_p$ — concentraţia polimerului, %; $c_s$ — concentraţia stabilizatorului, %. Concentraţia optimă relativă ($COR$) a unui fotostabilizator de tip absorbant este definită drept cantitatea de stabilizator care absoarbe acelaşi număr de cuante în domeniul spectral stabilit ca şi o unitate de masă dintr-un stabilizator ales ca referinţă (de exemplu, 2,4-dihidroxibenzofenona):

$$COR = \frac{I_r}{I_s} \cdot \frac{M_s}{M_r} \qquad (17)$$

unde $I$ este absorbţia integrată; $M$ — masa moleculară a stabilizatorului; $r$ — indice subscris pentru stabilizatorul de referinţă; $s$ — indice subscris pentru stabilizatorul studiat. Disiparea energiei se poate face prin procese fotofizice (procese radiante, conversie între sisteme) sau prin conversie internă. Exemple tipice de absorbanţi prin conversie internă sînt o-hidroxibenzofenonele (3), salicilaţii (4), o-hidroxifenilbenztriazolii (5), toţi avînd legături de hidrogen intramoleculare prin intermediul cărora se realizează dezactivarea stărilor electronic excitate.


3


4


5

O altă posibilitate de conversie internă o oferă transpoziţiile moleculare rapide sub acţiunea luminii [ca în cazul o-hidroxibenzofenonenelor şi al 4(4′-nitrofenilazo)fenolului], reversibile la întuneric (stabilizator fototropic). Albitorii optici nu sînt clasificaţi, de obicei, ca fotostabilizatori (deşi unii dintre ei pot funcţiona printr-un mecanism similar), dar ei maschează îngălbenirea produsă prin degradarea fotochimică, funcţionînd ca *stabilizatori „estetici"* (pseudofotostabilizatori).

*Dezactivatorii stărilor excitate* nu este necesar să fie buni absorberi de radiaţie deoarece ei realizează protecţia nu prin absorbţia directă a radiaţiei luminoase, ci printr-un proces intermolecular de tipul (3), preluînd energia de la molecula (sau macromolecula) excitată şi disipînd-o prin alte procese fotofizice. Chelaţii de Ni(II) sînt fotostabilizatori cu acţiunea tipică de dezactivatori.

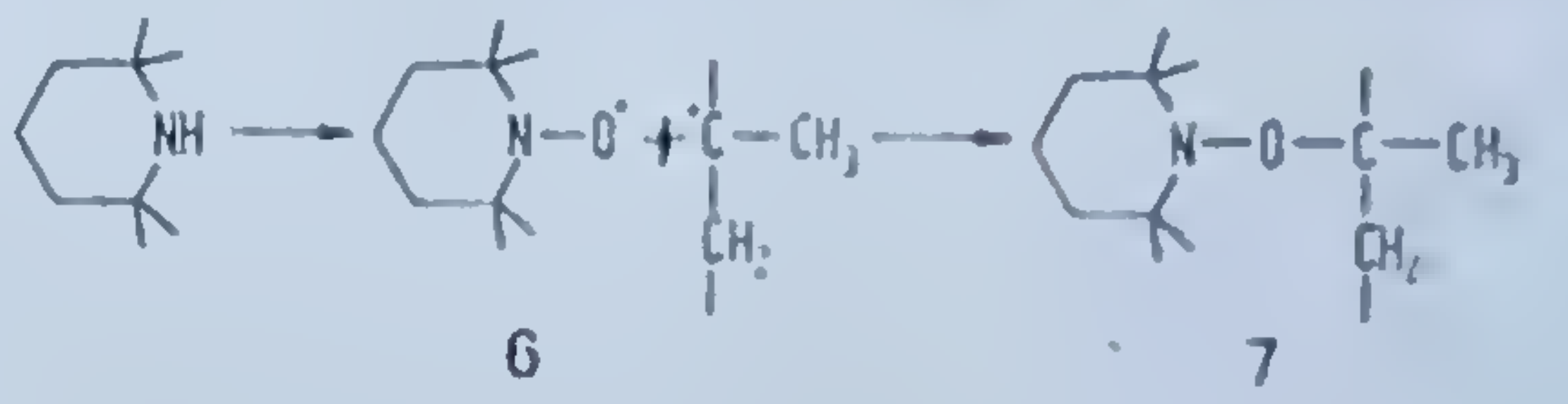
*Purificarea* şi *modificarea polimerilor* oferă căi practice de creştere a stabilităţii lor la degradarea fotochimică. În unele cazuri, impurificarea provine din etapa de sinteză, dar şi multe operaţii de prelucrare pot fi suspectate de a introduce impurităţi fotosensibilizante. Sinteza de polimeri fotostabili este o cale principial importantă, dar nu totdeauna uşor de realizat; în afara structurii cu stabilitate inerentă, se pot introduce în catenă comonomeri cu acţiune fotostabilizatoare (proprie sau prin modificare ulterioară). În acest context se poate exemplifica faptul că sulful şi mercaptobenztiazolul (agent, respectiv accelerator de vulcanizare) conferă protecţie cauciucului natural contra radiaţiei solare; ZnO are efect fotostabilizator la radiaţii sub 370 nm, dar măreşte viteza degradării fotochimice la acţiunea radiaţiilor în domeniul 400 nm. Asemenea altor pigmenţi albi ($ZnSO_4$, $BaSO_4$, $TiO_2$), acest efect este atribuit formării de oxigen singlet din $O_2$ adsorbit fizic pe ZnO:

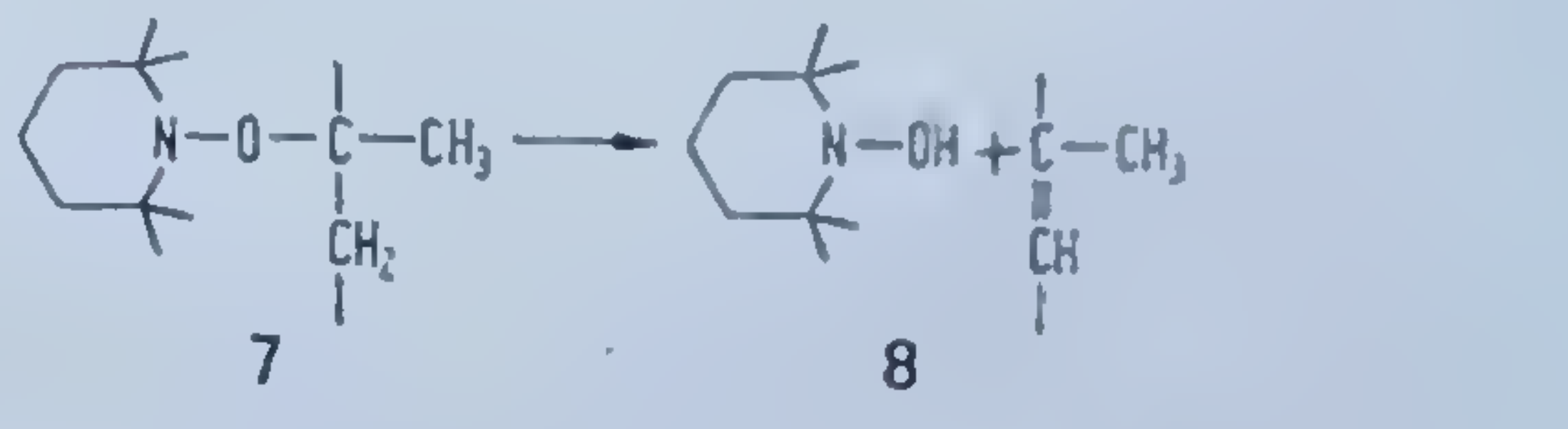
$$ZnO + O_2 \xrightarrow{h\nu} ZnO^+ \ldots O_2^- \qquad (18)$$

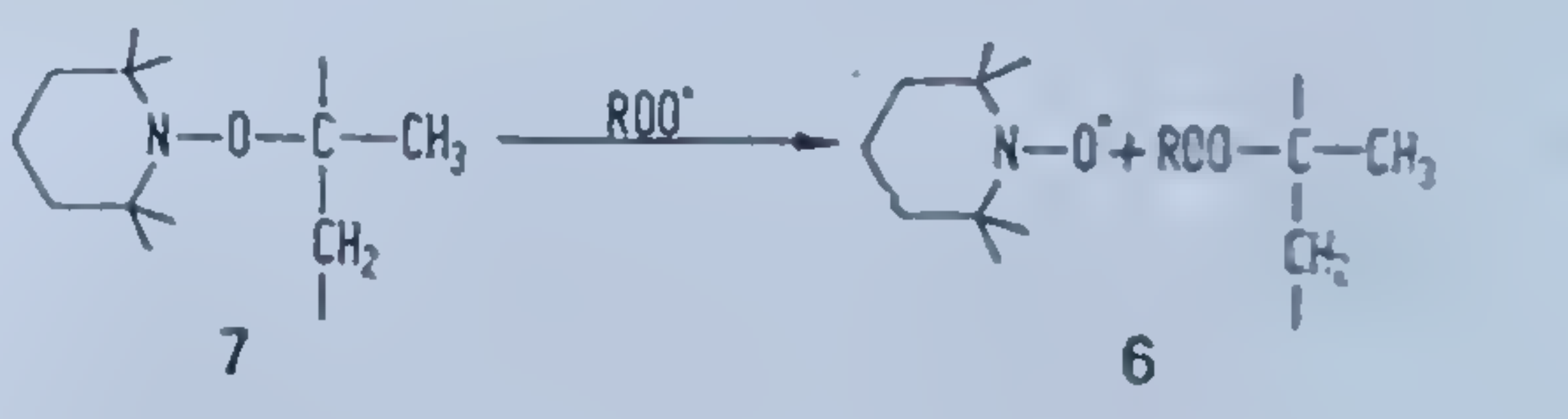
$$O_2^- \rightarrow {}^1O_2 + e \qquad (19)$$

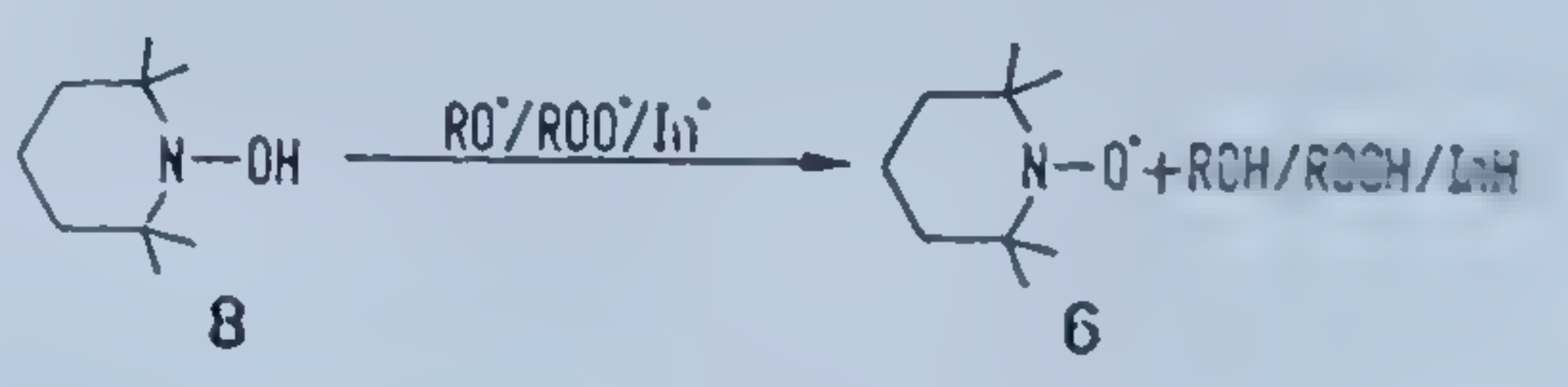
$$ZnO^+ + e \rightarrow ZnO \qquad (20)$$

*Antioxidanţii fotochimici* constituie o grupă de stabilizatori dezvoltată recent şi a cărei eficienţă a fost cercetată într-o serie de termoplaste şi elastomeri. Ca structură chimică, ei sînt amine cu împiedicare sterică (cei mai mulţi sînt cu structură de piperidine) a căror acţiune se explică prin transformarea în radicali nitroxil stabili (6) care împiedică propagarea degradării fotoxidante prin reacţia cu macroradicalii (21); prin scindarea produsului (7), ca atare, rezultă hidroxilamina (8) cu efect antioxidant cunoscut, dar acelaşi produs (7) poate reacţiona cu peroxiradicali după reacţia (23) pentru a regenera antioxidantul cu structură nitroxilică (6): hidroxilamina (8),


(21)


(22)


(23)


(24)

la rîndul ei, poate fi transformată în radical nitroxil printr-o diversitate de reacţii, de tipul (24). Una sau mai multe dintre reacţiile de tipul (22)—(24) pot fi activate de radiaţia luminoasă, astfel că acest tip de antioxidanţi sînt eficienţi în prezenţa luminii (contra degradării fotoxidante). Ei nu au acţiune de ecranare şi nici de dezactivare a stărilor excitate electronic ale macromoleculelor şi trebuie consideraţi *pseudofotostabilizatori* (în literatura de specialitate s-a răspîndit şi simbolul HALS- hindered amine light stabilizers). Cerinţele de bază care se iau în considerare la alegerea unui fotostabilizator sînt: capacitatea de a absorbi radiaţia ultravioletă şi a disipa energia în formă nedegradantă, stabilitatea proprie la radiaţia ultravioletă, absorbţie cît mai scăzută în domeniul vizibil (lipsa culorii) la care se adaugă un grup de factori legaţi de natura polimerului şi compatibilitatea polimer-stabilizator, domeniul de utilizare a polimerului etc. Datorită diversităţii mecanismelor proceselor de degradare şi stabilizare, un stabilizator eficient într-un polimer poate fi neeficient (chiar sensibilizant) în alt polimer. Pentru prima orientare pot servi datele din tabelul 5. Eficienţă superioară oferă sistemele cu doi fotostabilizatori (de exemplu, un absorber de radiaţii ultraviolete + un dezactivator al stărilor excitate) sau cu un fotostabilizator + un antioxidant. Exsudarea este, în general, nedorită, dar exsudarea unor fotostabilizatori poate asigura o protecţie maximă. Surprinzător la prima vedere, un fotostabilizator eficient într-un produs cu pereţii groşi poate fi necorespunzător într-un produs, din acelaşi polimer, cu pereţii subţiri; în ultimul caz, cerinţa cea mai importantă nu este eficienţa absorbţiei, ci reducerea pierderilor (prin volatilizare, spălare etc.) şi, de aceea, un stabilizator cu masă moleculară mare este de dorit pentru filme, fibre şi produse similare. Într-un produs cu grosime mare, migrarea stabilizatorului la suprafaţă este de dorit pentru a completa filmul superficial diminuat pe diferite căi. **D.f. a p.** mai poate interesa şi pentru unele procese speciale de prelucrare (clişee poligrafice şi altele) precum şi în legătură cu eliminarea produselor uzate din polimeri (v. *Degradarea controlată a polimerilor*, *Fotochimie*). Sin. *Fotodegradare*, *Fotodistrucţie*

*Tabelul 5*

**Domeniile de utilizare ale unor fotostabilizatori**

| Fotostabilizatori | Domeniul de absorbție, nm | Concentrația recomandată, % | Polietenă | Polipropenă | Polistiren | Poli(clorură de vinil) | Poli(clorură de viniliden) | Poli(metil-metacrilat) | Poliamide | Policarbonați | Celulozice | Poliuretani | ABS | Rășini poliesterice | Rășini epoxidice |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *Benzofenone* | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,4-Dihidroxi | | 0,1—1,0 | — | — | × | × | — | × | — | — | × | — | — | × | × |
| 2,2-Dihidroxi-4,4' dimetoxi | | 0,1—1,0 | — | — | — | × | × | × | — | — | × | × | × | × | × |
| 2-Hidroxi-4-metoxi | 241—325 | 0,2—1,5 | × | × | × | × | × | × | — | — | × | — | × | × | — |
| 2-Hidroxi-4-*n*-octoxi | 290—400 | 0,2—0,5 | × | — | × | × | × | × | — | — | × | — | — | × | — |
| 2,4-Benzoil-rezorcină | | 0,1—1,0 | — | — | — | × | — | — | — | — | × | — | — | × | — |
| *Benztriazoli* | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,2'-Hidroxi-5-metil-fenil | 326—353 | 0,2—0,5 | — | — | × | × | × | × | — | — | × | — | × | × | × |
| 2,2'-Hidroxi-(fenil substituit) | max. 352 | 0,2—0,5 | × | × | — | × | × | — | — | — | — | × | × | × | — |
| *Salicilați* | | | | | | | | | | | | | | | |
| p-Octil-fenil | 240—310 | 0,5—1,0 | × | × | — | × | × | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 4-*tert*-butil-fenil | | 0,5—1,0 | × | × | — | × | — | — | — | — | × | — | — | × | — |
| *Acrilonitrili substituiți* | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2-Etilhexil-2-ciano-3,3'-difenilacrilat | | 0,1—5,0 | × | × | — | × | × | — | — | — | × | — | × | × | × |
| 2-Cian-3-(4'-metoxifenil)-ester crotonic | max. 318 | 0,5—5,0 | — | — | × | × | × | × | × | × | × | — | — | × | — |
| *Complecși de nichel* | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sulfură *bis*-octilfenil de Ni | | 0,2—0,5 | × | × | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2,2-Tio-*bis*(4-*tert*-octilfenolat)-*n*-butil-amină de Ni | max. 232 | 0,2—0,5 | × | × | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

*Bibl.:* Zuev, Iu. S., Postovskaia, A. F., *Svetovoe starenie, zașcita i rețeptura izdelii iz țvetnoi rezinî*, Goshimizdat, Moskva, 1959; Scott, G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Amsterdam, 1965; Morand, J., *Rubber Chem Technol.* *39*, (1966), p. 537; Voigt, J., *Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Warme*, Springer, Berlin, 1966; Thinius, K., *Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen*, 2 vol., Akademie-Verlag, Berlin, 1969—1970; Trozzolo, A. M., *Stabilization Against Oxidative Photodegradation*, cap. 4 în *Polymer Stabilization* de W. L. Hawkins (ed.), Wiley, New York, 1972 p. 159; Morand, J. L., *Rubber Chem. Technol.* *45*, (1972), p. 481; Horun S., *Memorator de materiale plastice și auxiliari*, Ed. Tehnică, București, 1973; Ranby, B., Rabek, J. F., *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, Wiley, New York, 1975; Schnabel, W., Kiwi, J., *Photodegradation*, cap. 5 în *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers* de H. H. G. Jellinek (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 195; Șleapintoh, V. Ia., *Fotohimiceskie prevrașcenlia i stabilizațiia polimerov*, Himiia, Moskva, 1979; Scott, G., *Pure Appl. Chem.* *52*, (1980), p. 365; Kuzminski, A. S., Sedov, V. V., *Himiceskie prevrascenlia elastomerov*, Himiia, Moskva, 1984; Zuev, Iu. S., Degteva, T. G., *Stoikosti elastomerov v ekspluatațlonnîh usloviiah*, Himiia, Moskva, 1986.

**DEGRADAREA OXIDANTĂ A POLIMERILOR**, proces de degradare a polimerilor sub acțiunea oxigenului elementar, la temperaturi situate sub temperatura de aprindere (peste această temperatură are loc combustia polimerilor). Reacția de oxidare inițiată și activată termic se mai numește și *degradare termoxidantă* a polimerilor; oxidarea cu oxigen molecular la temperaturi pînă la 100...150°C, mai este numită *autoxidare*. Reacțiile de oxidare a polimerilor pot fi inițiate și cu energie luminoasă (v. *Degradarea fotochimică a polimerilor*) sau cu radiații de înaltă energie (*degradare radiochimică*); pentru reacțiile de degradare oxidantă sub acțiunea ozonului v. *Degradarea ozonantă a polimerilor*. Oxidarea hidrocarburilor (și a altor compuși organici) cu oxigen elementar este un proces autocatalitic în care principalul produs primar de reacție este un hidroperoxid prin a cărui descompunere iau naștere radicali liberi capabili să inițieze o reacție radicalică înlănțuită ramificată (degenerată). Concepțiile actuale asupra chimismului **d.o. a p.** se bazează, în mare măsură, pe cunoștințele acumulate în studiul reacțiilor de oxidare a unor hidrocarburi și a altor compuși organici cu moleculă mică (incluzînd și structuri ce modelau segmente din catene macromoleculare). Schema de reacții, simplificată, pentru **d.o. a p.** este următoarea:

inițiere

$$n\mathrm{ROOH} \xrightarrow{k_i} \mathrm{RO^{\bullet}, RO_2^{\bullet}, HO^{\bullet}} \dots \qquad (1)$$

propagare

$$\mathrm{RO_2^{\bullet}} + \mathrm{RH} \xrightarrow{k_p} \mathrm{ROOH} + \mathrm{R^{\bullet}} \qquad (2)$$

$$\mathrm{R^{\bullet}} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{\text{rapid}} \mathrm{RO_2^{\bullet}} \qquad (3)$$

terminare

$$2\mathrm{RO_2^{\bullet}} \xrightarrow{k_t} \text{specii neradicalice} \qquad (4)$$

$$2\mathrm{R^{\bullet}} \xrightarrow{k_t'} \mathrm{R{-}R} \qquad (5)$$

$$\mathrm{RO_2^{\bullet}} + \mathrm{R^{\bullet}} \xrightarrow{k_t''} \mathrm{RO_2R} \qquad (6)$$

Hidroperoxizii se pot descompune prin mecanism monomolecular sau, la concentrații mai mari, prin mecanism bimolecular. La concentrații ale oxigenului egale sau mai mari decît aceea din atmosferă, reacția (3) este suficient de rapidă astfel încît reacții de terminare se pot produce numai după ecuația (4). În condiții staționare, viteza reacției de inițiere (1) trebuie să fie egală cu a reacției de terminare (4),

$$r_i = r_t = 2k_t[\dot{RO_2}]^2 \qquad (7)$$

$$[\dot{RO_2}] = \left(\frac{r_i}{2k_t}\right)^{1/2} \qquad (8)$$

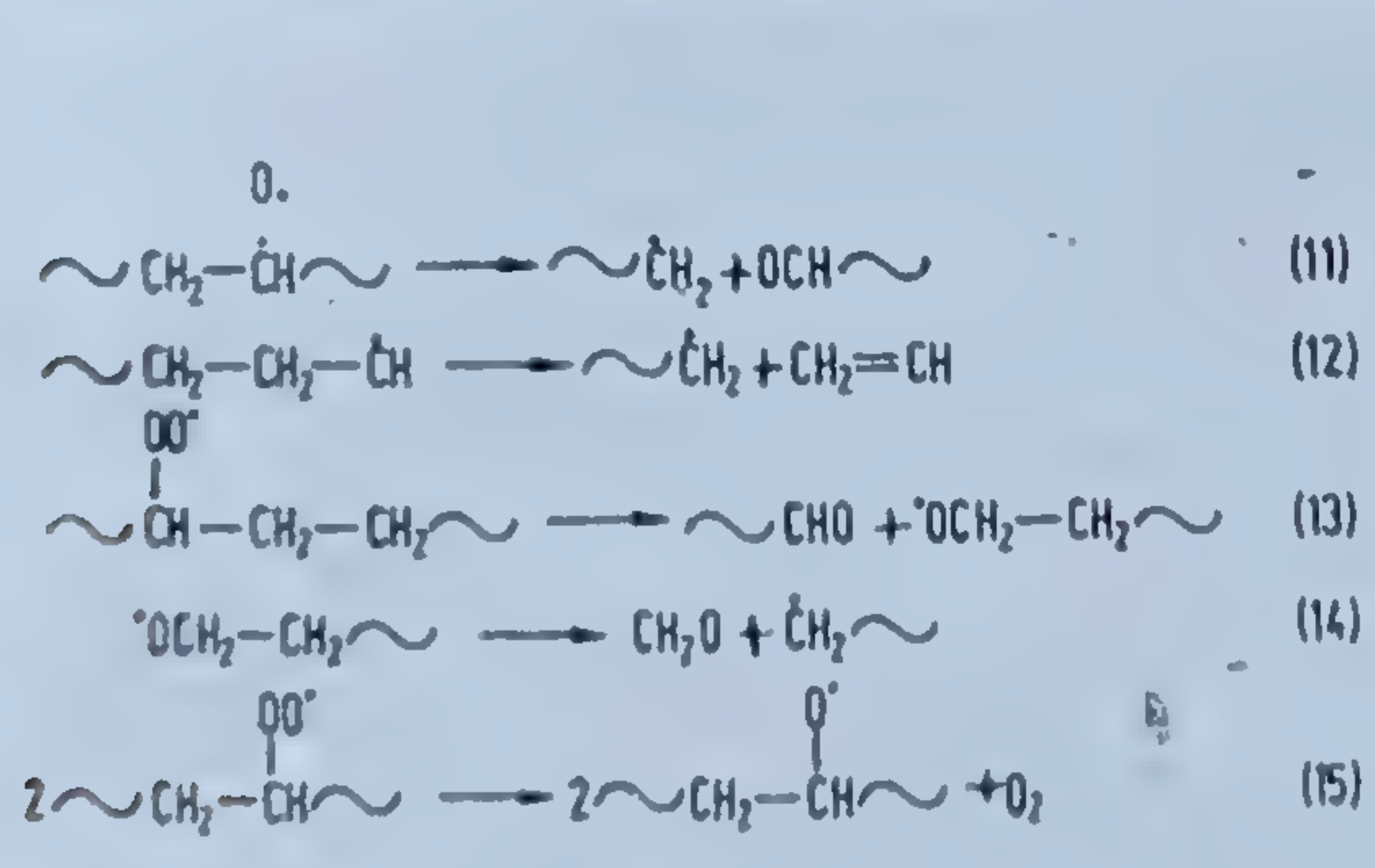
deci determinantă pentru viteza de oxidare va fi viteza reacției (2) (reacția (3) fiind rapidă):

$$r_{ox} = k_p[\dot{RO_2}]\,[RH] \qquad (9)$$

și introducînd concentrația radicalilor peroxidici din ecuația (8) rezultă

$$r_{ox} = k_p\left(\frac{r_i}{2k_t}\right)^{1/2}[RH] \qquad (10)$$

Astfel, viteza degradării oxidante neinhibate este independentă de concentrația oxigenului (exceptînd concentrațiile foarte scăzute sau cazul polimerilor reactivi față de oxigen, la temperatură ridicată cînd concentrația $O_2$ poate fi limitativă pentru reacția (4)). Prin oricare reacție, radicalii liberi la degradarea oxidantă se formează ca perechi de radicali și, datorită mobilității foarte limitate de viscozitatea mare a mediului, rămîn la locul de formare, iar probabilitatea de dispariție prin recombinare este mare (v. și *Efect de celulă*); de aceea, numărul mediu de radicali ce se formează dintr-o grupă de hidroperoxid este $10^{-4}\ldots10^{-1}$ (față de valoarea teoretică 2). În continuare, macroradicalii pot suferi diferite reacții de scindare (cu reducerea corespunzătoare a masei moleculare), dintre care se exemplifică cu unele reacții posibile pentru degradarea oxidantă a unei catene polimetilenice:


O.
~CH₂—ĊH~ ⟶ ~ĊH₂+OCH~
(11)
~CH₂—CH₂—ĊH ⟶ ~ĊH₂+CH₂=CH
(12)
OO˙
~CH—CH₂—CH₂~ ⟶ ~CHO+˙OCH₂—CH₂~
(13)
˙OCH₂—CH₂~ ⟶ CH₂O+ĊH₂~
(14)
OO˙
O˙
2~CH₂—CH~ ⟶ 2~CH₂—CH~ +O₂
(15)

Reacțiile de tipul (13) și (14) au rol important la temperaturi peste 200°C; macroradicalul oxigenat format în reacția (15) se poate scinda în continuare după o reacție de tipul (11). Pentru polimeri cu structură mai complexă, și chimismul degradării oxidante se complică apreciabil. Totodată, trebuie reținut că în polimerii în fază condensată apar modificări ale cineticii procesului degradării oxidante (față de compușii cu moleculă mică), observîndu-se frecvent constante ale vitezelor de reacție mărite, ca urmare a scăderii valorii factorului steric dependent de consumul suplimentar de energie necesar reorientării și învingerii forțelor intermoleculare. Stabilitatea polimerilor la degradarea oxidantă depinde de structura lor chimică și fizică; în plus, frecvent, în polimeri se introduc antioxidanți.

*Influența structurii chimice* a polimerului este primul factor de luat în considerare în aprecierea stabilității sale la degradarea oxidantă. Calitativ, se pot formula următoarele reguli: polimerii saturați sînt mai stabili decît cei care conțin duble legături în catena principală; polimerii ramificați sînt mai sensibili la acest tip de degradare decît cei liniari; prezența substituenților pe catenă și a reticulării influențează, de asemenea, stabilitatea relativă la degradarea oxidantă. În evaluarea cantitativă a stabilității se pleacă de la energiile de disociere ale diferitelor legături prezente în structura macromoleculei. În primul rînd, legătura C—H, prezentă în marea majoritate a polimerilor, este suficient de puternică (85—104 kcal·mol⁻¹) astfel că ea nu poate fi scindată, la temperaturile uzuale, pentru a avea loc inițierea degradării oxidante; tăria acestei legături este totuși importantă deoarece scindarea ei intervine în reacția de propagare (2). Energia de disociere a acestei legături scade în ordinea: $H—C_{arom} \cong H—C_{vinil} > H—C_{prim} > H—C_{sec} > H—C_{terț} > H—C_{alilic}$. Diferențele între energiile de disociere și energiile de activare corespunzătoare permit explicarea sensibilității relative la degradarea oxidantă pentru mulți polimeri. Astfel, polimerul alifatic cel mai stabil este polietena perfect liniară (polimetilena), iar prezența grupelor $H—C_{terț}$ în polietena ramificată (v. și fig. 1 la *Degradarea polimerilor*) și în polipropenă le face mai susceptibile de oxidare. Prezența dublelor legături în catena polidienelor activează hidrogenul alilic care devine locul preferențial de atac în reacția (2); prezența unităților 1,2 și 3,4 în acești polimeri înseamnă totodată existența unor atomi H legați la C terțiar alilic și deci încă mai susceptibili de a fi scindați în reacția de propagare înlănțuită a degradării oxidante. H legat la C terțiar benzilic trebuie să fie la fel de reactiv ca și cel legat de C alilic și mai reactiv decît cel legat la C terțiar; practic însă se știe că polistirenul este mai rezistent la degradarea oxidantă decît polipropena, ceea ce se explică (cel puțin parțial) prin efectul steric și inductiv al grupei fenil. Odată format macroradicalul, legăturile C—H și C—C vecine sînt mult mai susceptibile de scindare datorită faptului că în aceste reacții rezultă duble legături C=C sau C=O. Aplicînd regulile generale legate de sensibilitatea diferitelor structuri se deduce că *cis*-poliizoprenul : 1,4-polibutadiena ≈ poli(butadiena-co-stiren) : poli(izobutenă, coizopren) puri, în stare nevitrifiată sînt, din punctul de vedere al sensibilității la degradarea oxidantă, în raporturile 60 : 20 ≈ ≈ 20 : 1, ceea ce, la nivel semicantitativ, este confirmat experimental. Înlocuirea completă a atomilor de H cu F pe catena polimetilenei conduce la un polimer practic inert în condițiile degradării oxidante, poli(tetrafluoretilenă). Introducerea atomilor de clor, ca în poli(clorura de vinil) și poli(clorura de viniliden) îmbunătățește, de asemenea, stabilitatea, dar apare problema majoră a dehidroclorurării care duce la apariția de duble legături în catena polimerului. În mod analog, policloroprenul este mai stabil la oxidare decît cauciucul natural sau polibutadiena; saturarea parțială a dublelor legături din polidiene cu HCl sau $Cl_2$ mărește rezistența lor la degradare oxidantă. Stabilitate superioară la acest tip de degradare prezintă polimerii cu structură complet aromatică, deoarece energia legăturii $H—C_{arom}$ este mare și radicalii implicați în reacțiile de oxidare nu pot extrage hidrogen de pe inelul aromatic. Primul reprezentant în această categorie este poli(*p*-fenilenul), dar au fost sintetizați numeroși polimeri conținînd cicluri și eterocicluri individuale și condensate, prezentînd, concomitent cu stabilitatea la degradarea oxidantă, și rezistență bună la degradare termică, precum și la acțiunea radiațiilor de înaltă energie. În cazul polimerilor scalari, chiar dacă scindările se produc ca urmare a reacțiilor de oxidare asemănător cu polimerii liniari, legăturile adiacente împiedică fragmentarea și proprietățile mecanice sînt mai bine păstrate. Poliorganosiloxanii sînt dintre polimerii cu bună rezistență la oxidare, mai ales dacă substituenții organici de pe catenă sînt aromatici sau alte grupe greu oxidabile; chiar dacă grupele organice sînt oxidate, catena principală, polisiloxanică, nu este afectată. Rezistența la d.o. a p. poate fi ameliorată printr-o serie de modificări chimice dintre care, în primul rînd, reticularea practicată pentru polietenă și pentru marea majoritate a elastomerilor. Obținerea stabilității polimerilor la degradarea oxidantă, fie din structura inițială, fie prin modificarea ulterioară, are limitări importante datorită dificultăților de sinteză și prelucrare, a prețului ridicat sau din cauză că stabilitatea la degradarea oxidantă se obține concomitent cu înrăutățirea altor proprietăți importante, de al căror nivel depinde valoarea de întrebuințare a produselor respective.

*Influența structurii fizice (morfologiei)* v. *Degradarea polimerilor.*

**Protecția contra d.o. a p.** se realizează cel mai frecvent prin introducerea în polimer a anumitor substanțe cu rol antidegradant numite, în acest caz, *antioxidanți*. Alegerea antioxidanților adecvați pentru un caz practic concret trebuie să ia în considerare natura polimerului și condițiile în care va fi utilizat (agenți agresivi, temperatură, contactul cu fluide care pot extrage antioxidantul); de asemenea, trebuie avute în vedere unele impurități din polimerii tehnici sau alte componente ale recepturii care pot favoriza degradarea oxidantă; dacă produsul din polimer este destinat pentru scopuri medicale, farmaceutice sau vine în contact cu alimente, trebuie luate în considerare cerințele suplimentare specifice. În lipsa unei posibilități simple de rezolvare a problemei protecției antidegradante, fiecare polimer și fiecare aplicație trebuie tratate individual. Decisiv pentru selectarea unui antioxidant trebuie să fie aptitudinea acestuia de a mări valoarea de întrebuințare a polimerului în condiții de eficiență economică. Polimerii deosebit de sensibili la oxidare (exemple tipice: cauciucurile polidienice) trebuie să fie protejați imediat ce au fost sintetizați, înainte de a veni în contact cu oxigenul atmosferic. Principalele clase de antioxidanți utilizați industrial sînt prezentate în tabelul 1. Acești antioxidanți (stabilizatori) sînt, în principal, destinați asigurării protecției în timpul separării din latex sau soluție, al uscării, al depozitării și, eventual, al prelucrării; ei se introduc în proporție relativ mică [obișnuit, 1 p (parte masă la 100 părți masă polimer)]. Eficiența acestor antioxidanți se apreciază după păstrarea plasticității polimerului, variația viscozității soluției, formarea de gel. Pentru asigurarea protecției antioxidante pe timpul depozitării și utilizării produselor din polimeri, în timpul prelucrării se introduc antioxidanți (de același tip sau de tip diferit) în proporție mai mare (obișnuit, 3 p), corespunzător condițiilor prevăzute în exploatare. Eficiența protecției se apreciază după gradul de păstrare a proprietăților fizice importante pentru utilizare; absorbția de oxigen se corelează satisfăcător cu unele proprietăți fizice cum ar fi efortul la o alungire dată. De regulă, rezultatele testelor rapide de laborator se corelează numai calitativ cu comportarea în utilizare. Dintre antioxidanții utilizați industrial, aminele secundare aromatice sînt, de regulă, mai eficiente decît fenolii cu împiedecare sterică, dar ultimii au avantajul că nu schimbă culoarea. În prelucrarea polimerilor și apoi, în utilizarea produselor din polimeri, o parte din antioxidanți se consumă în mod neeficient prin volatilizare sau spălare de către fluidele din mediul de lucru; pentru a preveni aceste pierderi, în ultimul timp se studiază antioxidanți oligomeri și antioxidanți grefați (tabelul 2) pe catena polimerului. Pentru a selecta un antioxidant adecvat, în afara datelor practice, este important a avea cunoștințe generale despre modul în care acționează.

După modul cum interferă în mecanismul degradării oxidante antioxidanții pot fi:

- *antioxidanți preventivi*:
  - complexanți;
  - descompunători de peroxizi.
- *antioxidanți întrerupători de lanț cinetic*:
  - captatori de radicali liberi;
  - donori de electroni;
  - donori de hidrogen.

*Tabelul 1*

**Principalele tipuri de antioxidanți utilizați industrial în protecția polimerilor și compozițiilor de polimeri**

| Clasa | Exemple | Simboluri recomandate |
|---|---|---|
| Arilamine secundare | N,N′-di-*s*-butil-*p*-fenilendiamină | DBPPD |
| | N-(1,3-dimetilbutil)-N′-fenil-*p*-fenilendiamină | DMBPPD |
| | N,N′-di-(3-metilheptil)-*p*-fenilendiamină | DMHPPD |
| | N,N′-difenil-*p*-fenilendiamină | DPPD |
| | N-metil-2-pentil-N′-fenil-*p*-fenilendiamină | MPPPD |
| | Difenilamină octilată | ODPA |
| | N,N′-di-(1,4-dimetilpentil)-*p*-fenilendiamină | 77PD |
| | N-(1,3-dimetilbutil)-N′-fenil-*p*-fenilendiamină | 6PPD |
| | Difenilamină stirenată | SDPA |
| | Fenil-1-naftilamină | PAN |
| | Fenil-2-naftilamină | PBN |
| Condensate ale aminelor cu compuși carbonilici | Acetonă-difenilamină condensat | ADPA |
| | 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidro-6-etoxichinolină | ETMQ |
| | 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidrochinolină | TMQ |
| Fenoli cu împiedecare sterică | 2,6-Di-*t*-butil-*p*-crezol | BHT |
| | Fenol stirenat | SPH |
| Fenoli polifuncționali | 2,4-Dihidroxibenzofenonă | DHBP |
| *Bis*fenoli cu împiedecare sterică | 2,2′,-Metilen-*bis*(4-metil-6-*t*-butilfenol) | BPH |
| | 4,4′-Metilen-*bis* (2,6-*t*-butilfenol) | |
| Tio*bis*fenoli cu împiedecare sterică | 4,4′-Tio-*bis*(2,6-*t*-butilfenol) | |
| Compuși cu sulf și fosfor | 2-Mercaptobenzimidazol | MBI |
| | Dibutilditiocarbamat de nichel | NDBC |
| | 2-Mercaptoimidazolidă de zinc | ZMBI |
| | Diizopropilditiofosfat de zinc | |

Antioxidanții preventivi inhibă sau frînează formarea de radicali liberi în etapa inițială, iar antioxidanții întrerupători de lanț întrerup lanțul cinetic concurînd în reacțiile cu macroradicali R· sau ROO· și introducînd astfel noi reacții de terminare. Principial, din modul în care intervin, rezultă că antioxidanții preventivi vor acționa fără modificarea practică a mecanismului pe cînd antioxidanții întrerupători de lanț vor face mecanismul de reacție mai complex, prin noi reacții competitive. Următoarea schemă de reacții (principială) include diferitele căi prin care antioxidanții pot participa la mecanismul degradării oxidante:

inițiere: descompunerea ROOH ca în reacția (1) (16)

(atacul $O_2$ asupra hidrocarburii) $RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2^{\cdot}$ (17)

(atacul $O_2$ asupra antioxidantului InH) $InH + O_2 \rightarrow In^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$ (18)
(descompunere de hidroperoxid) $ROOH + InH \rightarrow$ specii neradicalice (19)
— propagare : ca în reacţiile (2) şi (3) din oxidarea neinhibată
transfer de lanţ cinetic
(cu antioxidantul InH) $RO_2^{\cdot} + InH \rightarrow ROOH + In^{\cdot}$ (20)
(parţial) $In^{\cdot} + RH \xrightarrow{O_2} InO_2H + RO_2^{\cdot}$ (21)
— terminare : ca în reacţiile (4)—(6) din oxidarea neinhibată
(cu antioxidantul în $RO_2^{\cdot} + In^{\cdot} \rightarrow RO_2In$ (22)
formă radicalică $In^{\cdot}$) $2\,In^{\cdot} \rightarrow In - In$ (23)

*Tabelul 2*

**Comportarea la degradare oxidantă a cauciucului natural vulcanizat, protejat cu antioxidanţi legaţi şi cu antioxidanţi convenţionali**

| Antioxidanţi | | Durata pînă la absorbirea a 1% masă oxigen, h | |
|---|---|---|---|
| Tipul | Structura chimică *) | Probe înainte de extracţie | Probe după extracţie |
| Legat | N,N′-dietil-*p*-nitrozoanilină | 39 | 30 |
| | *p*-Nitrozodifenilamină | 60 | 53 |
| | *p*-Nitrozofenol | 31 | 30 |
| Convenţional | N-izopropil-N′-fenil-*p*-fenilendiamină | 47 | 4 |
| | 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidrochinolină (oligomer) | 53 | 5 |
| | 2,6-Di-*t*-butil-*p*-crezol | 47 | 4 |

*) Pentru antioxidanţii legaţi este notată structura chimică iniţială; grefarea pe catenă s-a făcut prin reacţia grupei nitrozo.

Spre deosebire de oxidarea neinhibată, oxidarea în prezenţa antioxidanţilor este sensibilă la creşterea concentraţiei $O_2$ şi viteza observată în faza staţionară în multe cazuri este direct proporţională cu rădăcina patrată a presiunii parţiale a oxigenului (confirmînd iniţierea prin atacul direct al oxigenului asupra antioxidantului); în alte cazuri, dependenţa este mai complexă, reflectînd contribuţia diferită a anumitor reacţii de iniţiere şi terminare. Antioxidanţii preventivi promovează reacţii concurente cu reacţia (1) şi, în loc să se formeze specii radicalice care să propage degradarea oxidantă, se formează compuşi stabili, neradicalici. Reacţia (1) este accelerată de ionii metalelor capabili să participe în reacţii redox unielectronice. Liganzii apţi să formeze chelaţi la valoarea maximă de coordinare vor preveni activitatea ionilor metalici de accelerare a reacţiei (1) şi se mai numesc *dezactivatori*; unii derivaţi de *p*-fenilen-diamină, unii antioxidanţi cu sulf sînt complexanţi ai metalelor tranziţionale, dar acţionează şi după alte mecanisme. Reacţia (1) poate fi accelerată şi cu energie luminoasă (v. şi *Degradarea fotochimică a polimerilor*) şi cu radiaţii de înaltă energie (*Degradare radiochimică*) şi substanţele cu acţiune de fotostabilizator sau antirad pot funcţiona şi ca antioxidanţi de tip preventiv. A doua grupă de antioxidanţi preventivi, descompunătorii de peroxizi, acţionează după reacţia generală (19) şi în această grupă se includ: fenoli, mercaptani, sulfuri, acizi sulfinici, dialchilditiofosfaţi de zinc (pentru care cercetările s-au făcut, de obicei, urmărind distrucţia de hidroperoxizi cu moleculă mică în mediu de hidrocarburi). Unul dintre antioxidanţii cu sulf mult utilizat în stabilizarea poliolefinelor este dilauriltiodipropionatul pentru care cercetîndu-se cinetica reacţiei cu hidroperoxizi s-a constatat că are caracter catalitic (cel puţin 20 mol de hidroperoxid sînt descompuşi de 1 mol de sulfură) şi în această reacţie apar şi produse de oxidare ale sulfurii, mai eficiente, dar nestabile. Se utilizează şi au fost mult studiaţi şi dialchilditiofosfaţii de zinc (compuşii altor metale pot fi prooxidanţi) din care adesea, 1 % mol este suficient pentru completa descompunere a hidroperoxidului. Mecanismul prin care acţionează antioxidanţii descompunători de peroxizi nu este complet elucidat, dar datele existente susţin natura catalitică a reacţiei, faptul că unii antioxidanţi din această grupă pot acţiona şi ca antioxidanţi întrerupători de lanţ, precum şi faptul că diferiţi antioxidanţi descompunători de peroxizi acţionează prin mecanisme diferite. În cazul sulfurilor şi disulfurilor s-a evidenţiat că este esenţială etapa de reacţie a lor cu hidroperoxizii pentru a forma sulfoxizi şi tiolsulfinaţi, iar pentru a acţiona catalitic, compuşii conţinînd grupe SO trebuie să fie apţi de scindare termică pentru a forma compuşi reactivi ce realizează descompunerea mai multor moli de hidroperoxid. Din prima grupă de antioxidanţi întrerupători de lanţ cinetic, antioxidanţii captatori de radicali liberi, fac parte chinonele şi hidrocarburile aromatice polinucleare condensate care captează macroradicali $R^{\cdot}$ formînd noi radicali, mai puţin reactivi, ce se stabilizează prin disproporţionare, dimerizare sau reacţie cu un nou macroradical. Negrul de fum, prin structurile aromatice policondensate, prin grupele fenol si chinonă de pe suprafaţă, acţionează în multe cazuri ca antioxidant captator de radicali. Radicalii de tip dialchilnitroxil sînt destul de stabili şi pot acţiona drept captatori de radicali; diarilnitroxilii sînt încă mai stabili şi pot capta atît radicali $R^{\cdot}$, cît şi $RO_2^{\cdot}$ (ultimul tip, cu viteză mai mică). Eficienţa acestor antioxidanţi este mai redusă decît, de exemplu, a difenilaminei şi difenilhidroxilaminei care acţionează în prima etapă ca antioxidanţi donori de hidrogen, iar radicalii formaţi acţionează, în continuare drept captatori de radicali. Asemănător, radicalii $ArO^{\cdot}$ formaţi din antioxidanţii fenolici donori de hidrogen îşi datorează jumătate din eficienţă acţiunii de captare a macroradicalilor. În scopuri de cercetare se utilizează şi radicali stabili de tipul 1,1-difenilpicrilhidrazil. Acţiunea ca donor de electroni în activitatea antioxidantă este bine stabilită, pentru anumite condiţii, în cazul ionilor de cobalt, mangan, cupru :

$$RO_2^{\cdot} + Co^{2+} \rightarrow RO_2:^{-}Co^{3+} \qquad (24)$$

Deşi discutat şi în cazul unor amine terţiare, al dialchilditiofosfaţilor şi dialchilditiocarbamaţilor de zinc, mecanismul prin donare de electroni nu constituie calea principală sau nu este complet elucidat. Grupa antioxidanţilor donori de hidrogen este cea mai importantă deoarece din ea fac parte aminele şi fenolii cu împiedecare sterică, produse cel mai mult utilizate în practică. Ei interferă în mecanismul degradării oxidante după reacţiile (20) şi (21) ce a fost verificat (pentru sisteme cu polimeri, dar şi cu alte materiale organice) atît pe baza produselor de reacţie, cît şi prin date cinetice; dovada cea mai elocventă, confirmată de mulţi autori, o constituie efectul izotopic cinetic (un exemplu în fig. 1), observîndu-se, în concordanţă cu teoria, că grupele N—D şi O—D reacţionează mai lent decît N—H şi O—H. Fig. 2 ilustrează reflectarea modului principial diferit în care acţionează un antioxidant întrerupător de lanţ cinetic din grupa donorilor de hidrogen [2,2-metilen-*bis*-(4-metil-6-*t*-butilfenol)] şi un antioxidant preventiv din grupa descompunătorilor de peroxizi (fenildisulfura). Activitatea relativă a aminelor în degradarea oxidantă a fost comparată cu potenţialele de oxidare şi, aşa cum se vede în fig. 3, capacitatea antioxidantă creşte cu

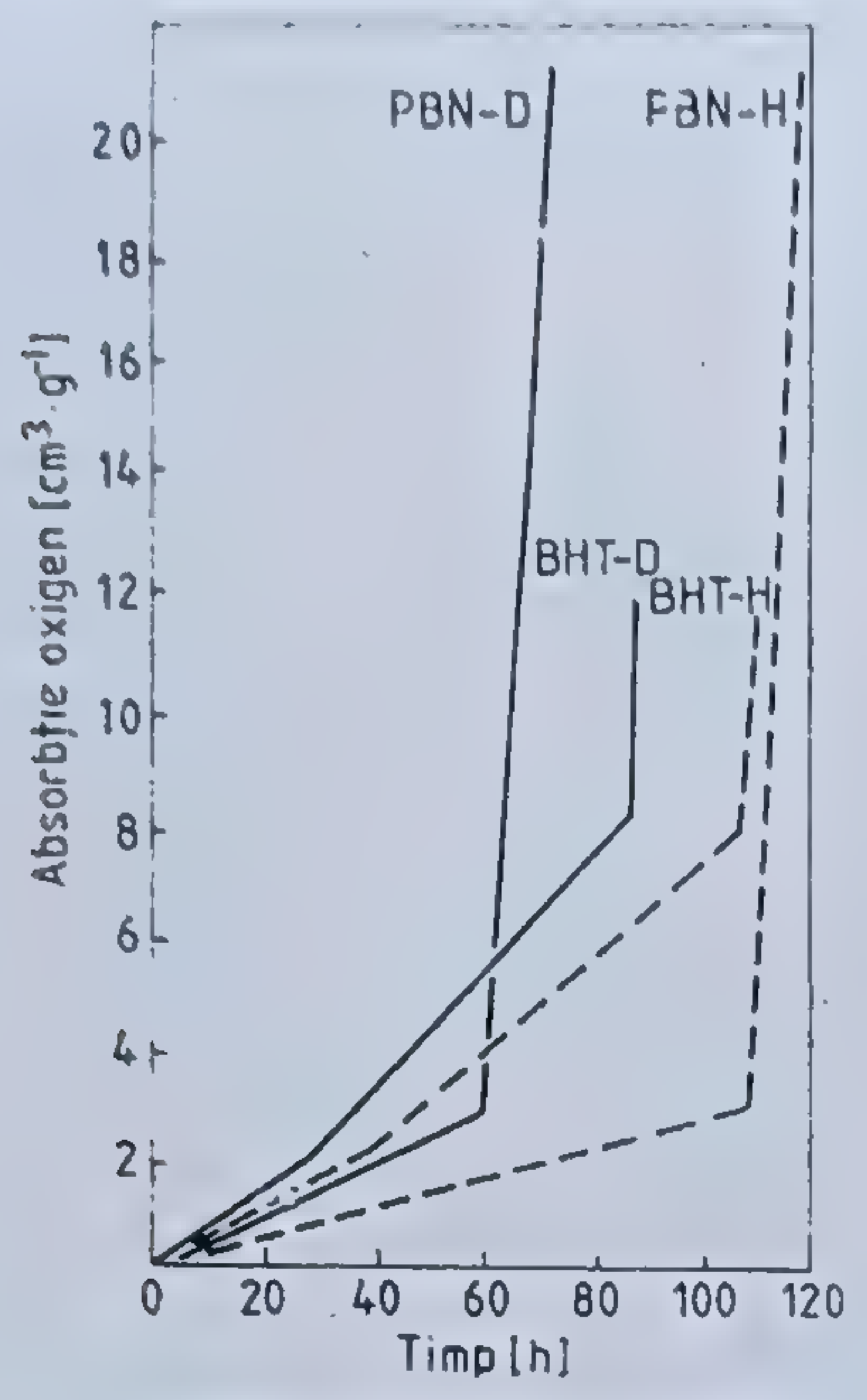


Fig. 1. Oxidarea *cis*-poliizoprenului purificat, protejat cu 1 p antioxidant :
PBN normal (PBN-H), PBN deuterat (PBN-D), BHT normal (BHT-H) sau BHT deuterat (BHT-D). Condițiile degradării oxidante : 75°C, 1 atm $O_2$.

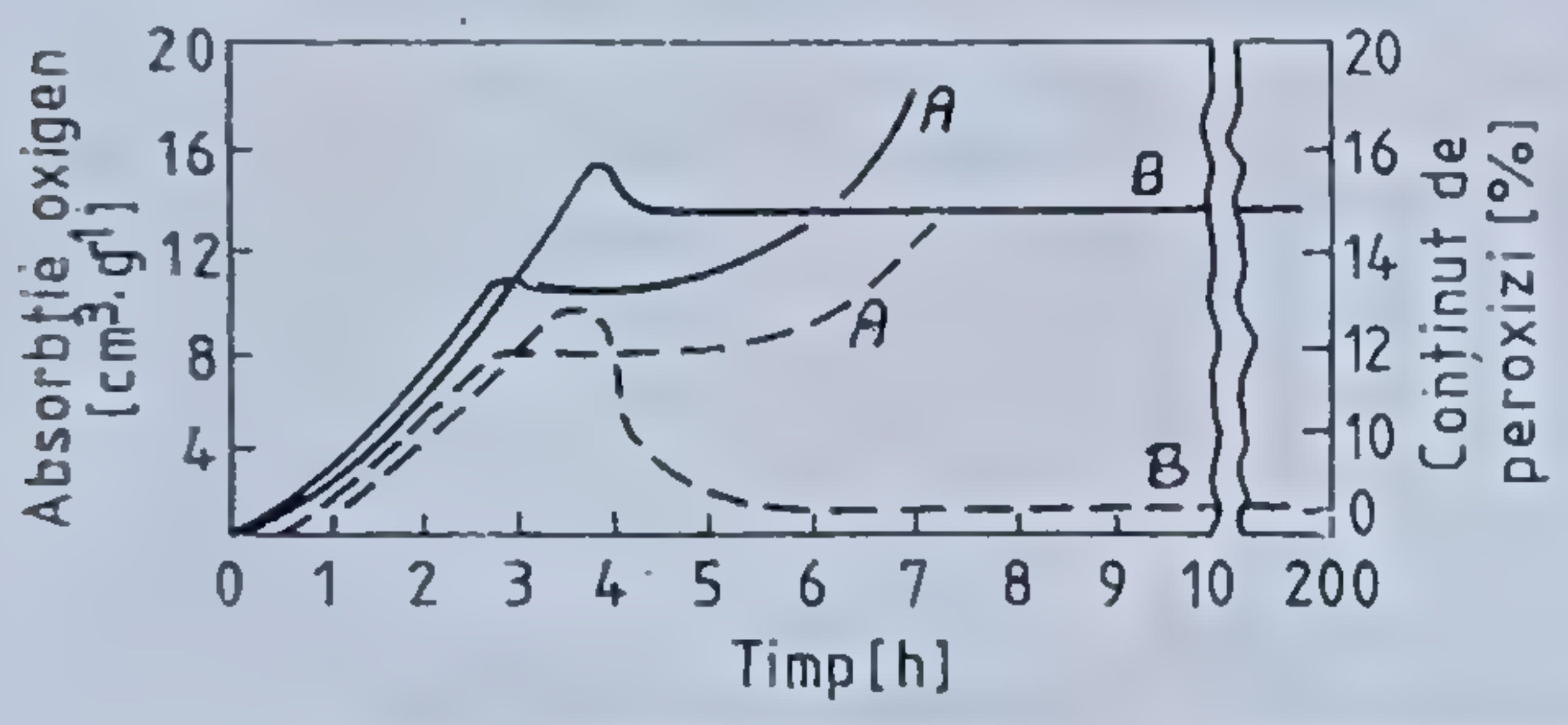


Fig. 2. Relația între absorbția de oxigen, respectiv conținutul de peroxizi la oxidarea cumenului la 120°C în prezența unui antioxidant întrerupător de lanț (BHT — curbele *A*) sau a unui antioxidant preventiv (descompunător de peroxizi) (difenildisulfură — curbele *B*).

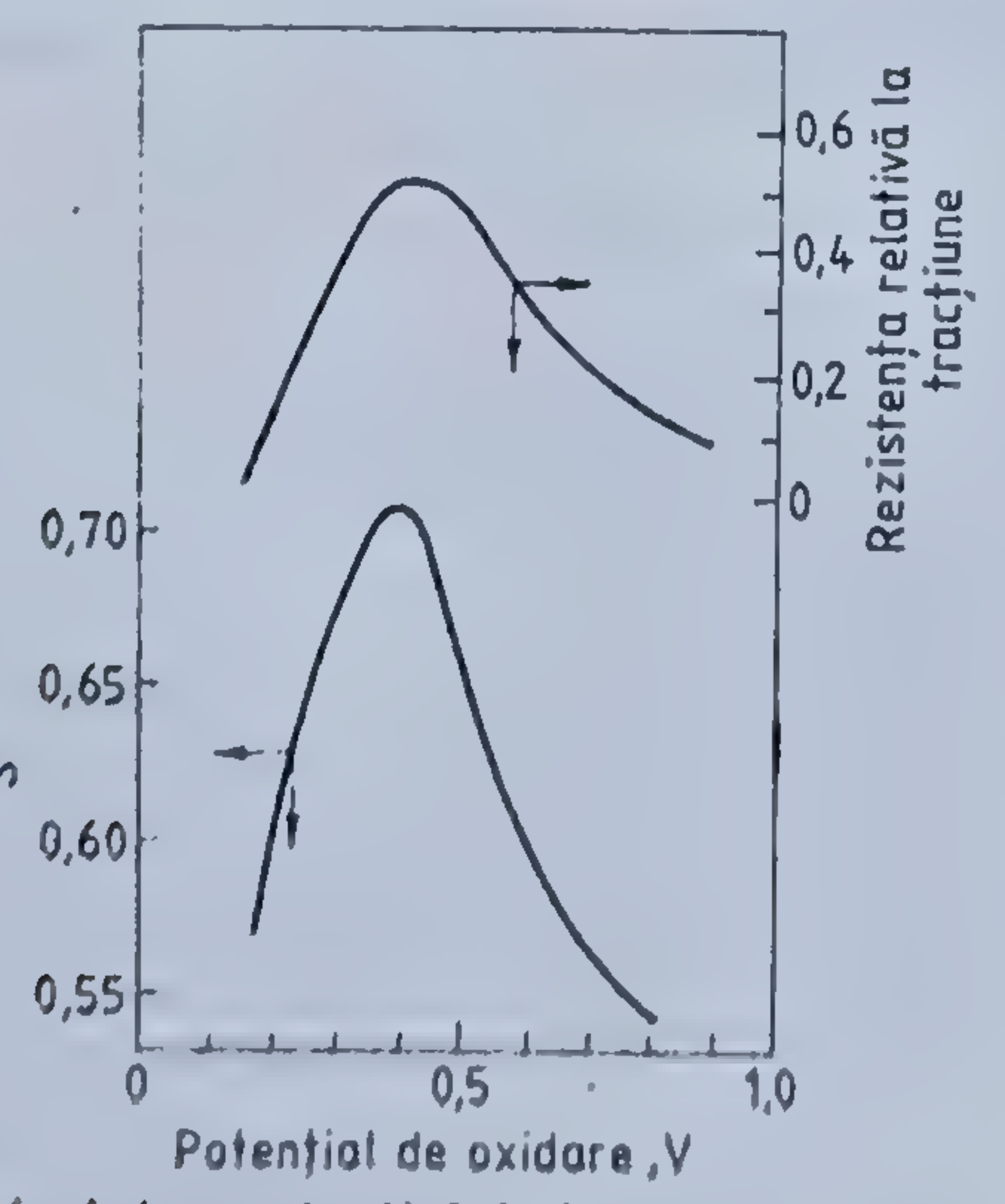
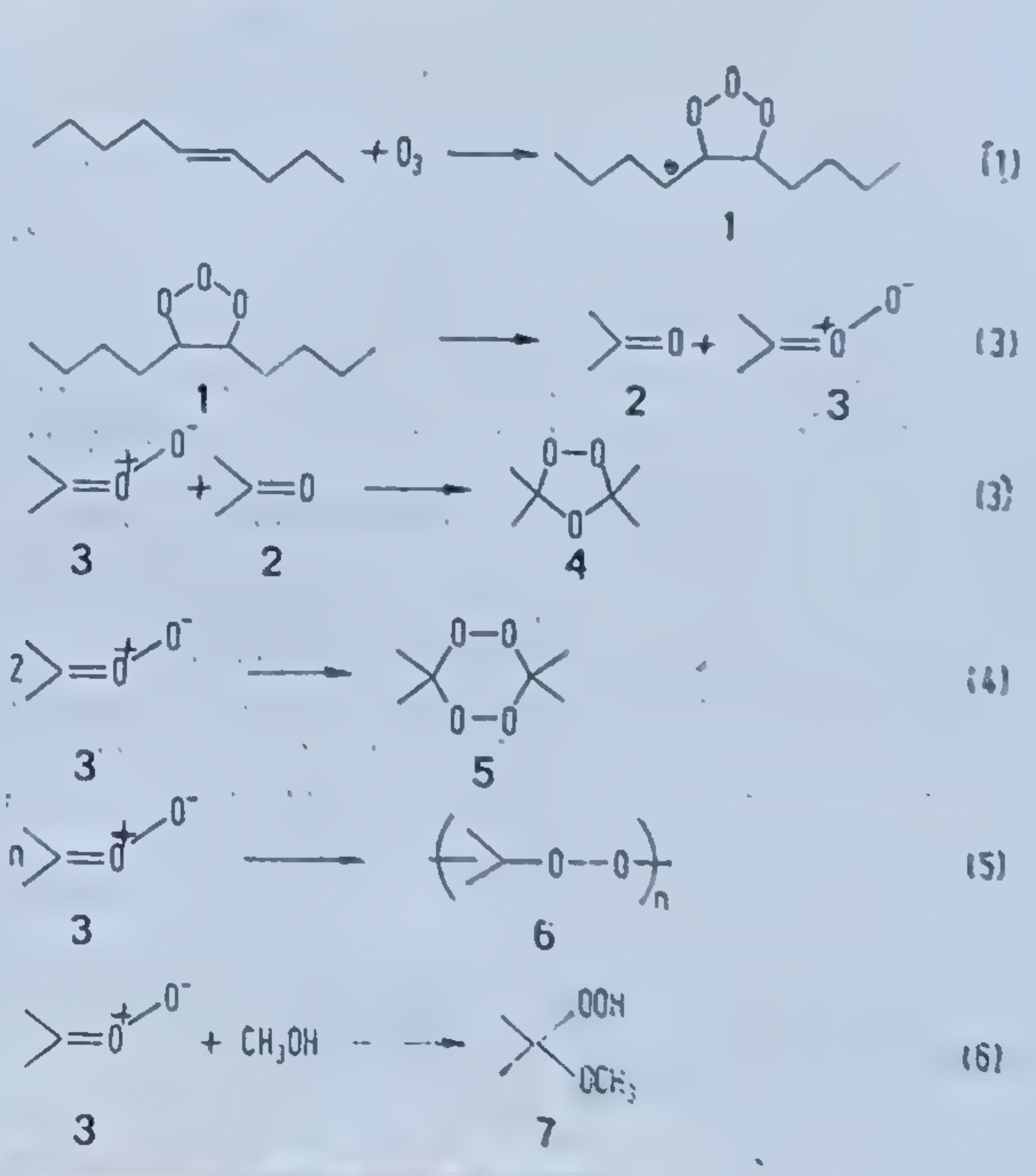


*Fig. 3.* Relația între potențialul de oxidare și reactivitatea radicalică ($S^r$), respectiv efectul antioxidant (rezistența relativă la tracțiune $= \frac{\text{rezistența la tracțiune după degradare}}{\text{rezistența inițială la tracțiune}}$) pentru unele amine și antioxidanți aminici, în cauciuc natural vulcanizat, nesarjat.

creșterea potențialului de oxidare, atingînd un maxim la aproximativ 0,4 V. Indicii de reactivitate radicalică ($S^r$) (calculați pe baza teoriei orbitalilor moleculari) prezintă un maxim exact în același domeniu, ceea ce confirmă natura radicalică a mecanismului prin care aminele întrerupătoare de lanț cinetic funcționează ca antioxidanți (J. Furukawa și colab., 1968). Pentru antioxidanții fenolici s-a găsit o bună corelare între reactivitatea lor cu radicalii peroxi și constantele substituenților electrofili ($\sigma+$) : substituenți respingători de electroni îmbunătățesc activitatea antioxidantă pe cînd substituenții atrăgători de electroni o diminuează. De asemenea, s-a corelat activitatea antioxidantă a compușilor fenolici cu potențialele lor redox, găsindu-se că cei mai eficienți au acest potențial sub 0,7 V. În plus antioxidanții fenolici trebuie să aibă în poziția *orto* una sau două grupe voluminoase, care, realizînd împiedecare sterică, previn consumarea rapidă a antioxidantului prin oxidare directă și reduc consumarea în reacții de transfer de lanț. Prin reacția de tipul (21) continuă propagarea degradării pe un nou lanț cinetic și de aceea se înțelege de ce anumiți antioxidanți, la depășirea unei doze limită, devin prooxidanți. În afara proprietăților chimice intrinsece, pentru a avea valoare practică, antioxidanții trebuie să mai satisfacă o serie de alte condiții : volatilitate redusă, tendință redusă de exsudare, solubilitate redusă (pentru a nu fi spălați) în mediul în care va lucra produsul polimer, caracteristici igienico-sanitare corespunzătoare. Existența unui mare număr de tipuri de antioxidanți și variațiile de structură chimică posibile în cadrul fiecărui tip permit selectarea unui antioxidant adecvat pentru un anumit polimer și anumite condiții de utilizare a acestuia dar, în plus, fac posibilă utilizarea unor sisteme antidegradante din doi sau mai mulți antioxidanți pentru a acoperi un domeniu mai larg de condiții de utilizare. Selectarea unor astfel de sisteme se face prin testare experimentală atentă cînd se poate constata că antioxidanții acționează *aditiv, sinergetic* sau *antagonic*. Utilizarea unor sisteme de antioxidanți din aceeași grupă este de așteptat să dea efecte aditive, dar poate fi uneori avantajos ; utilizarea unor cupluri de antioxidanți care diferă prin gradul de împiedecare sterică și volatilitate permite extinderea domeniului temperaturii de utilizare. efectul pro-oxidant observat pentru mulți antioxidanți la concentrații mari putînd fi evitat, utilizînd concentrații mai reduse din doi antioxidanți care cooperează aditiv. Combinarea unui antioxidant întrerupător de lanț cu unul descompunător de peroxizi este de așteptat să conducă la o protecție superioară. Efecte antagonice au fost observate pentru antioxidanți întrerupători de lanț și negrul de fum (în poliolefine și polidiene) cauzele putînd fi chimice sau fizice (adsorbție) : de asemenea, antioxidanții de tip sulfură, disulfură, polisulfură cu diferiți substituenți acționează antagonic cu o serie de antioxidanți întrerupători de lanț. Din punct de vedere aplicativ, cele mai valoroase sînt sistemele sinergetice, în care antioxidanții cooperează realizînd un efect însumat superior efectului obtenabil cu fiecare dintre antioxidanți. În cadrul sistemelor sinergetice se disting sisteme *omosinergetice* (antioxidanții fiind de același tip, cum sînt anumite cupluri de antioxidanți fenolici), *heterosinergetice* (în care cooperează antioxidanți ce acționează după sisteme diferite cum sînt negru de fum + tioli sau disulfuri sau mult utilizatul cuplu dilauril tiodipropionat + 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol pentru poliolefine), *autosinergetice* (în care același antioxidant acționează după două mecanisme cum ar fi întrerupător de lanț și descompunător de peroxizi sau complexant de ioni metalici) și *semisinergetice* (cînd sistemul realizează performanțe superioare față de cel mai slab dintre componente ; uneori acest component poate să fie complet inactiv cînd este luat individual). Inhibarea completă a d.o. a p. cu ajutorul antioxidanților nu este principial posibilă ; practic se urmărește o reducere cît mai mare a vitezei de oxidare în perioada de inducție astfel ca aceasta să acopere întreaga durată de utilizare (inclusiv depozitarea) a materialului polimer. Pentru studiul degradării oxidante se dispune, în afara încercărilor fizico-mecanice clasice, și de metode termogravimetrice (inclusiv absorbție de oxigen), spectroscopie în infraroșu și spectroscopie de masă, metode prin chemiluminescență etc. De asemenea, totdeauna trebuie să se aibă în vedere că în produsele pe bază de polimeri se lucrează cu compoziții care conțin, în afară de unul sau mai mulți polimeri, și alte componente introduse pentru diferite scopuri (șarje, plastifianți, agenți de reticulare, pigmenți, coloranți etc.) care pot interfera în procesul degradării oxidante. În perspectivă, aprofundarea cunoștințelor în acest domeniu trebuie să permită creșterea valorii de întrebuințare a celor mai variate produse pe bază de polimeri. Sin. *Distrucție oxidantă a polimerilor*

*Bibl.:* Grassie, N., *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Butterworth, Londra, 1956; Kuzminski, A. S., Lejnev, N. N., Zuev, Iu. S., *Okislenie kauciukov i rezin*, Goshimizdat, Moskva, 1957; Neiman, M. B., (red.), *Starenie i stabilizațiia polimerov*, Himija, Moskva, 1964; Scott, G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Amsterdam, 1965; Kuzminski, A. S. (red.), *Starenie i stabilizațiia polimerov*, Himiia, Moskva, 1966; Gould, R. F. (ed.), *Oxidation of Organic Compounds*, in *Adv. Chem. Ser.* 75—I, American Chemical Society, Washington, 1968; Reich, L., Stivala, S. S., *Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins*, Dekker, New York, 1969; Thinius, K., *Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen*, 2 vol., Akademie-Verlag, Berlin, 1969—1970; *Polymer Stabilization*, Interscience, New York, 1972; Piotrovski, K. B., Tarasova, Z. N., *Starenie i stabilizațiia kauciukov i vulkanizatov*, Himiia, Moskva, 1980; Kuzminski, A. S., Sedov, V. V., *Himiceskie prevrașceniia elastomerov*, Himiia, Moskva, 1984.

**DEGRADAREA OZONANTĂ A POLIMERILOR,** formă particulară de degradare oxidantă a polimerilor sub acțiunea $O_3$. Ozonul este prezent în atmosferă la nivelul solului, la concentrație de $(2-4) \cdot 10^{-6}$ % masă; această concentrație variază în limite relativ largi cu latitudinea, altitudinea, anotimpul etc., precum și cu gradul de poluare și natura poluanților; în zonele de descărcări electrice, radiații de energie înaltă, mișcări tectonice, poluare cu ceață fotochimică, concentrația $O_3$ poate fi mult mai mare (v. și *Ozon*). Ozonul reacționează practic cu toate substanțele organice, dar viteza de reacție cu compușii saturați este mult mai mică decît cu compușii conținînd duble legături $C = C$; astfel, constanta vitezei de reacție cu poliizoprenul este de $10^7$ ori mai mare decît pentru reacția cu polietena. De aceea, **d.o. a p.** este importantă în special pentru polimerii nesaturați, în primul rînd polidienele, dintre care fac parte unii dintre cei mai importanți elastomeri utilizați industrial (poliizoprenul natural și sintetic, polibutadiena, copolimerii butadienei cu stirenul, cu acrilonitrilul etc.). Prin reacția cu $O_3$, pe suprafața elastomerului (netensionat) se formează o peliculă (cu grosimea 100—200 μm) de produse oxidate care nu modifică nici aspectul, nici proprietățile mecanice ale produsului. Fisurarea elastomerilor sub acțiunea $O_3$ apare atunci cînd materialul este tensionat, avînd o înfățișare caracteristică (fig. 1) și procesul implică aspecte fizice și chimice interdependente. Aspectele fizice includ următoarele: a) fisurarea ozonantă depinde de gradul de întindere, existînd o deformare critică la care procesul decurge cel mai rapid; la deformări mici, fisurile apar totdeauna perpendicular pe direcția efortului, la deformări mari fisurile pot apărea și paralel cu direcția efortului, iar la deformări bidirecționale pot apărea fisuri pe ambele direcții (aspectul „piele de elefant"); b) deformarea critică crește cu creșterea polarității elastomerului, la introducerea de șarje active, la trecerea de la deformare unidirecțională la deformare bidirecțională; deformarea critică scade la introducerea de plastifianți; c) la scăderea temperaturii, deformarea critică crește; la temperaturi apropiate de temperatura de vitrifiere se observă o dependență strînsă a vitezei de creștere a fisurilor de temperatură, explicabilă prin relația Williams-Landel-Ferry ce caracterizează modificarea proceselor de relaxare cu temperatura; d) la aceeași natură a elastomerului, creșterea neomogenității suprafeței reduce rezistența la degradarea ozonantă. Chimismul degradării ozonante este interpretat astăzi pe baza mecanismului reacției de ozonoliză (R. Criegee, 1957), verificat pentru substanțe cu moleculă mică:



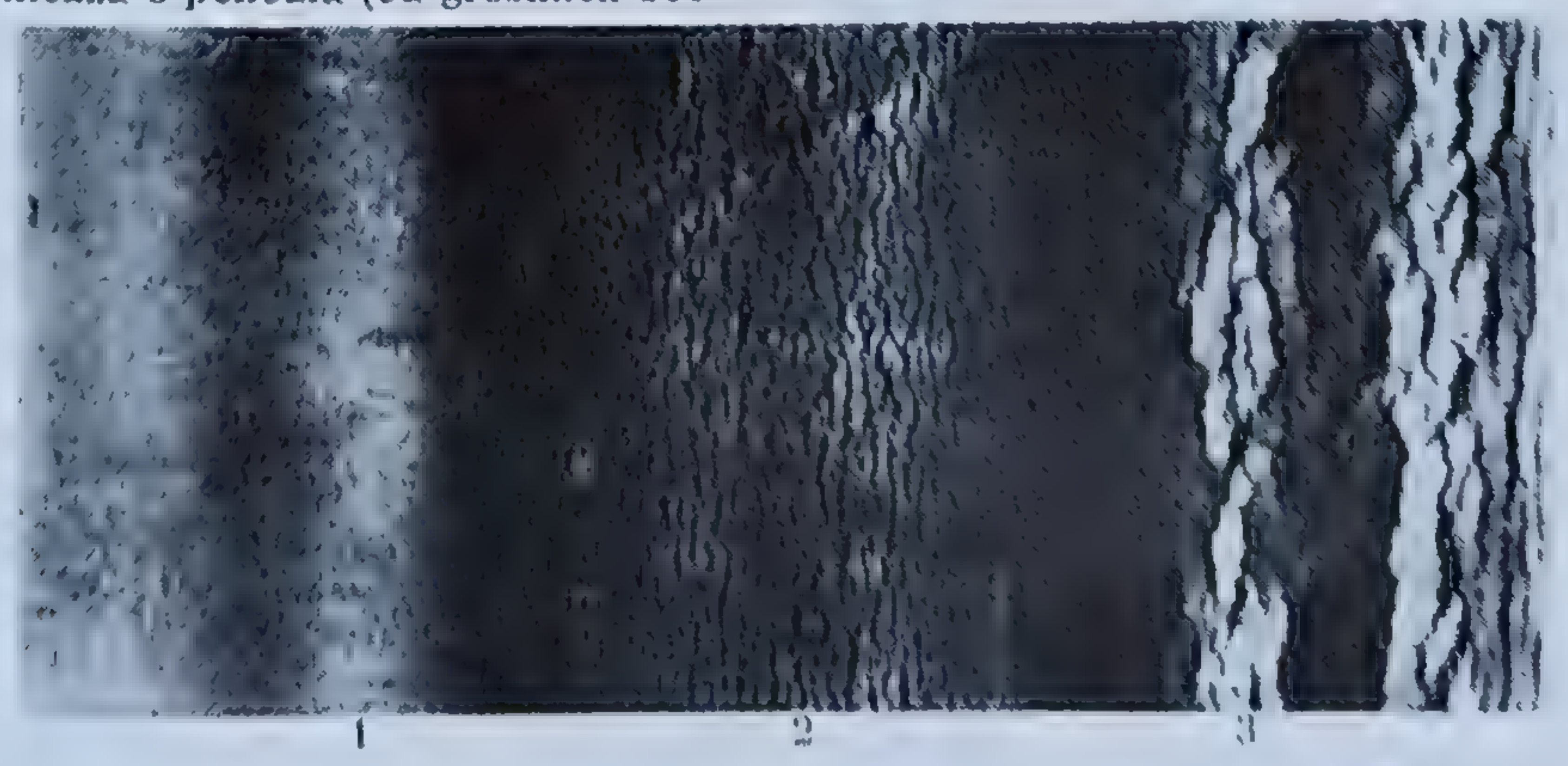
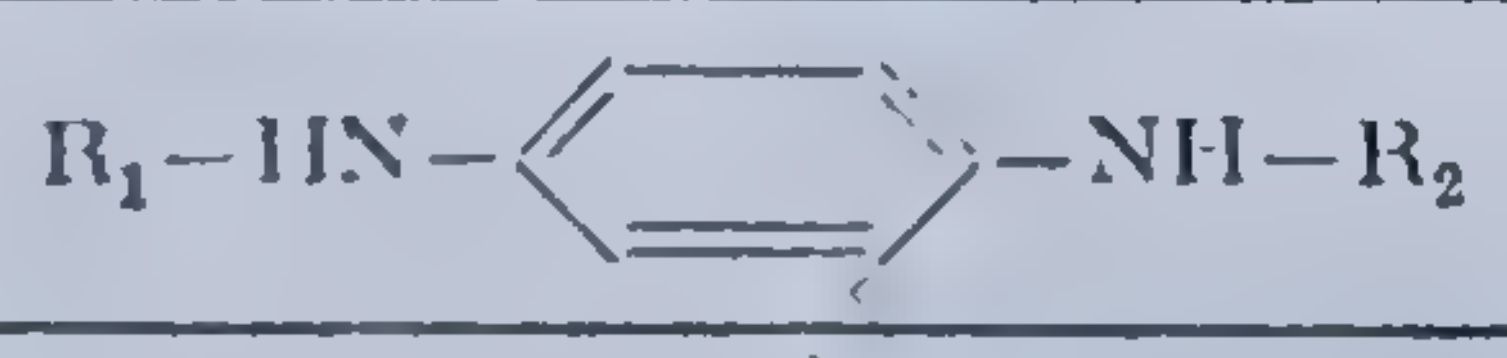


Fig. 1. Imagini tipice ale suprafețelor unor epruvete de elastomeri supuse degradării ozonante:
*1* — nedeteriorată; *2* — deteriorată; *3* — deteriorare foarte avansată

astfel că, prin reacţia dublei legături C=C cu $O_3$ ia naştere molozonida (1) care se scindează în compusul carbonilic (2) şi amfionul (3); amfionul, specie foarte reactivă, nu a putut fi pus în evidenţă în mod direct dar, prin reacţii cu donori de hidrogen, formează compuşi destul de stabili care au putut fi separaţi (de exemplu, în reacţia (6) cu metanolul, se formează metoxihidroperoxidul (7); de asemenea, amfionul (3) poate fi implicat în multe reacţii dintre care reacţii de tipul (3) cu compuşi carbonilici conducînd la ozonide, reacţii de dimerizare (4) sau de polimerizare (5). Reacţia (2) este de natură să scindeze catenele macromoleculare dar, în starea termodinamic probabilă, macromoleculele sînt suficient de încolăcite astfel că întinderea macroscopică (indispensabilă apariţiei fisurilor sub acţiunea $O_3$) nu este de aşteptat să realizeze separarea celor două capete de catenă (2) şi (3). În interpretarea actuală, se consideră că stratul superficial oxidat este fragil şi se fisurează la întindere expunînd acţiunii $O_3$ noi porţiuni de elastomer, astfel că fisura avansează în profunzime. Separarea celor două capete cu grupe funcţionale rezultate în reacţia (2), pentru a nu se putea recombina (de exemplu prin reacţia (3)), se produce datorită agitaţiei segmentale, fapt confirmat experimental de influenţa temperaturii, plastifianţilor etc.

*Tabelul 1*

**Vitezele relative ale reacţiei ozonului cu antiozonanţi derivaţi de *p*-fenilendiamină (viteza reacţiei cu $>C=C< = 1$)**

|  | | Viteza relativă a reacţiei cu $O_3$ |
|---|---|---|
| $R_1$ | $R_2$ | |
| *s*-Butil | *s*-Butil | 320 |
| 1-Metilheptil | 1-Metilheptil | 275—340 |
| 1-Etil-3-metil-pentil | 1-Etil-3-metil-pentil | 250 |
| H | H | 200 |
| Fenil | H | 120 |
| Fenil | Fenil | 25 |
| 2-Naftil | 2-Naftil | 32 |

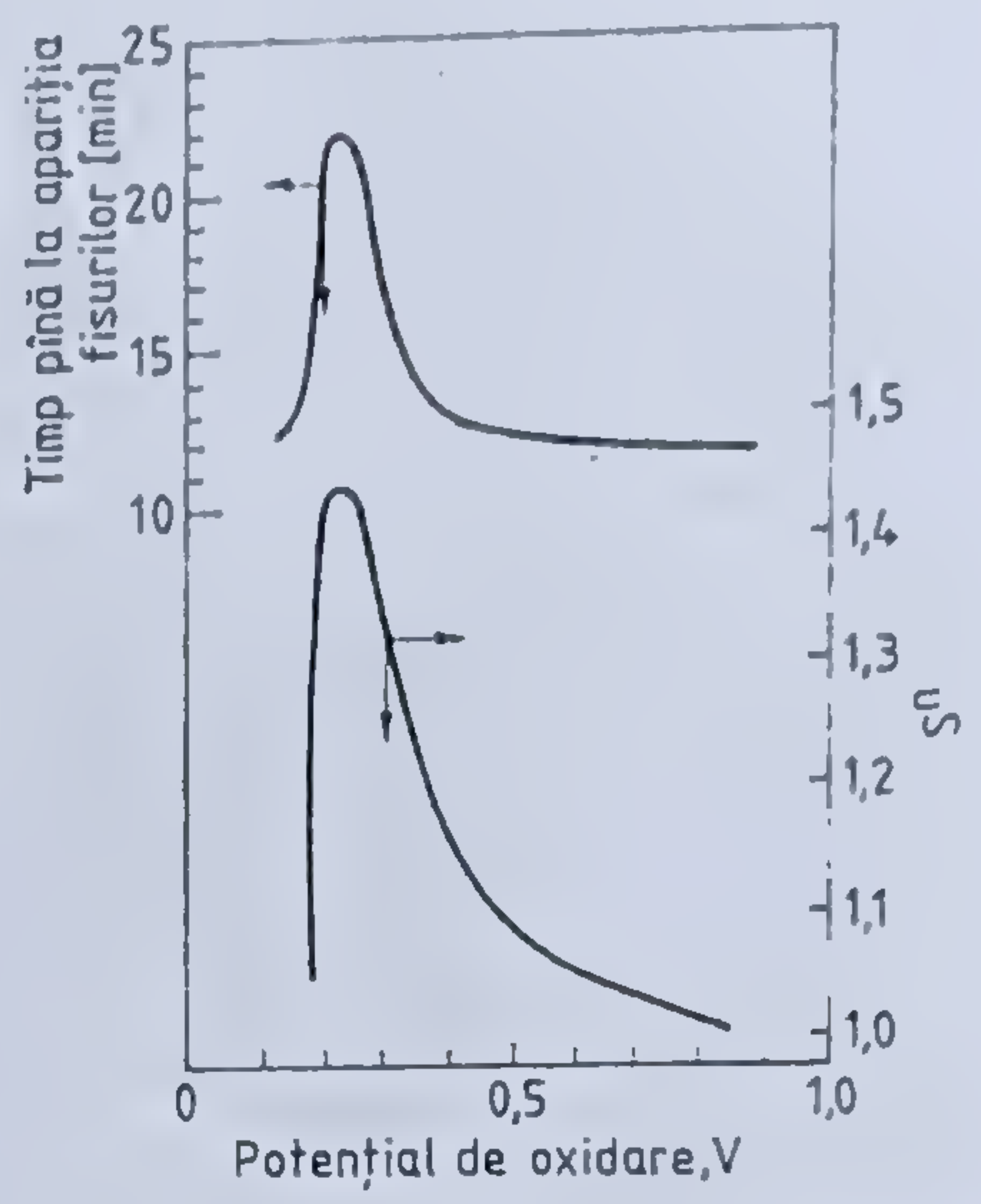
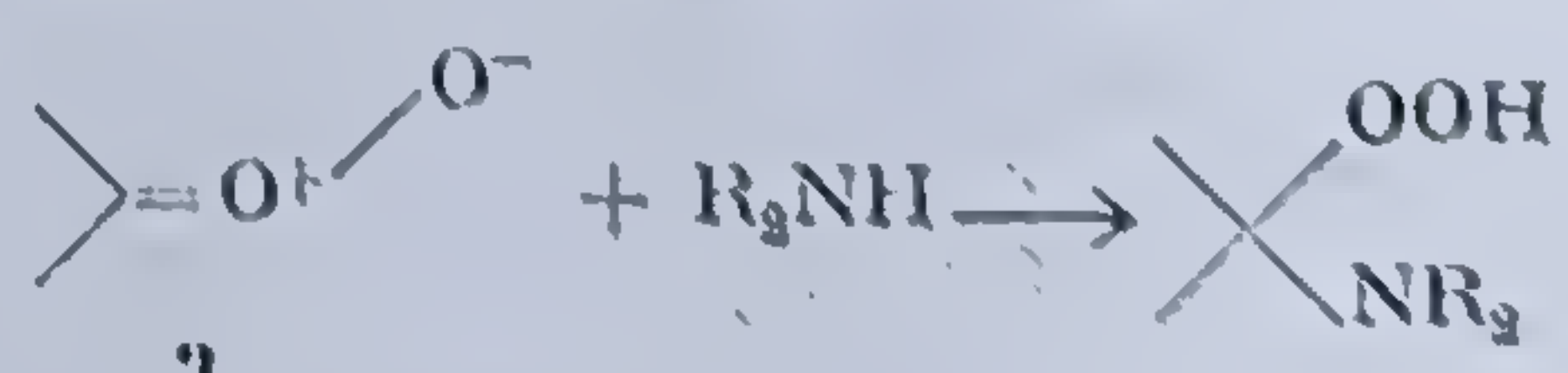


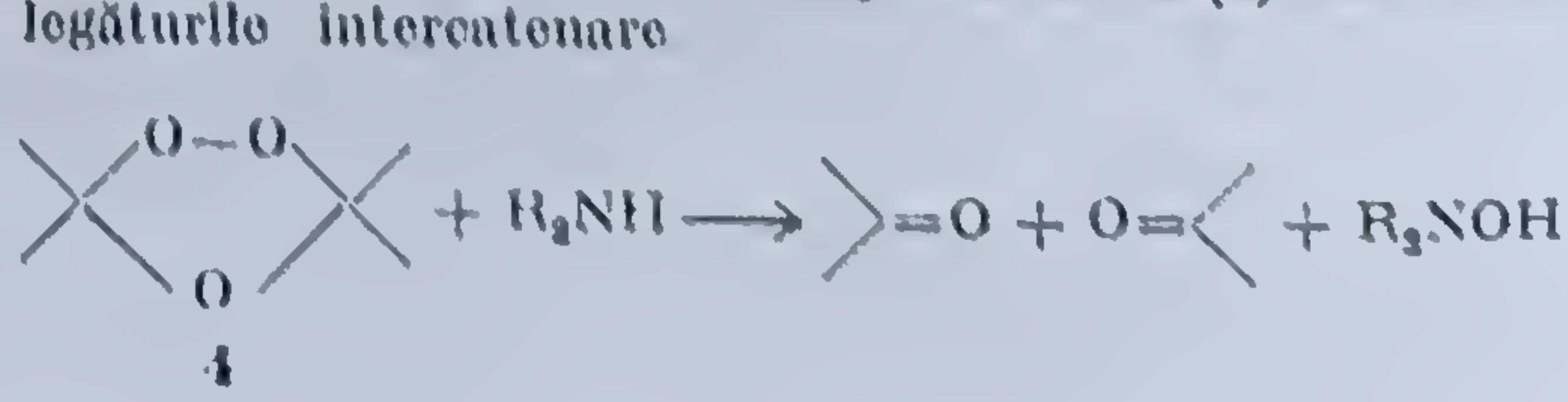
Fig. 2. Relaţia între potenţialul de oxidare şi reactivitatea nucleofilă ($S^n$), respectiv efectul antiozonant (timpul pînă la apariţia fisurilor provocate de degradarea ozonantă) pentru unele amine şi antioxidanţi aminici, în cauciuc natural vulcanizat, neşarjat.

**Protecţia contra d.o. a p.** se poate realiza pe mai multe căi: introducerea în compoziţia de polimer a unei substanţe cu acţiune antidegradantă specifică (*antiozonant chimic*); introducerea în compoziţia de polimer a unei substanţe inerte, cu moleculă mică (*antiozonant fizic*); adăugarea în elastomerul de bază a unui alt polimer, rezistent la $O_3$; acoperirea suprafeţei cu o peliculă dintr-un polimer cu rezistenţă intrinsecă la $O_3$; modificarea chimică superficială a elastomerului. *Antiozonanţii chimici* reprezintă actualmente mijlocul cel mai eficient şi mai larg utilizat de protecţie contra degradării ozonante. Încercările, făcute de-a lungul timpuluui, de a realiza şi protecţia antiozonantă cu antioxidanţii cunoscuţi, au dus la concluzia că unii antioxidanţi buni nu asigură protecţie antiozonantă satisfăcătoare (sau deloc), iar unii antioxidanţi slabi pot funcţiona ca antiozonanţi. În anul 1954, au apărut primele date (R. F. Shaw, Z. T. Ossefort şi W. J. Touhey) ample şi sistematizate asupra acţiunii derivaţilor de *p*-fenilendiamină care au rămas şi în prezent cei mai eficienţi antiozonanţi chimici cunoscuţi. Aceşti compuşi, intrînd în concurenţă cu elastomerul, reacţionează mult mai repede cu $O_3$ (tabelul 1). Pe de altă parte, se cunoaşte (J. Furukawa, 1968) că aminele cu efect antiozonant trebuie să aibă potenţial de oxidare sub 0,44 V, optimul fiind în jurul a 0,25 V, corelîndu-se şi cu reactivitatea nucleofilă (calculată pe baza teoriei orbitalilor moleculari) (fig. 2). Influenţa diferiţilor factori structurali asupra activităţii antiozonante a arilendiaminelor poate fi sistematizată astfel: o creştere a numărului de cicluri în nucleul arilenic reduce eficienţa; substituenţii la ciclul fenilen reduc eficienţa; compuşii cu substituenţi alchil la azot sînt mai eficienţi decît cei cu substituenţi aril; *p*-fenilendiaminele substituite la azot cu *s*-alchil sînt mai eficiente decît cele substituite cu *n*-alchil; ordinea eficienţei dialchil-*p*-fenilendiaminelor este *para*> *orto*> *meta*. Derivaţii de *p*-fenilendiamină utilizaţi la scară largă industrială ca antiozonanţi sînt (v. *Degradarea oxidantă a polimerilor*, tabelul 1) DBPPD, DMBPPD, DMHPPD, DPPD, IPPD, MPPPD, 77PD, 6PPD. Toţi derivaţii de *p*-fenilendiamină pătează şi modifică culoarea vulcanizatelor. S-au sintetizat şi antiozonanţi care nu pătează, mai puţin eficienţi decît derivaţii de *p*-fenilendiamină, dintre care au ajuns în fază industrială: tri-*n*-butiltioureea, *bis*(1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehid)-pentaeritrilacetal, ciclohexilmetilbenzileter. Mecanismul acţiunii antiozonanţilor este principial diferit de acela al antioxidanţilor; aşa cum se vede în reacţiile (2)—(6), este vorba de un mecanism ionic; speciile peroxidice implicate pot participa şi la reacţii radicalice de tipul celor întîlnite în oxidarea cu oxigen molecular. O altă deosebire semnificativă constă în faptul că (pentru marea majoritate a cazurilor) protecţia trebuie realizată la suprafaţă (nu în masa polimerului) deoarece $O_3$, fiind deosebit de reactiv pentru dublele legături C=C, reacţionează cu acestea neavînd timp să difuzeze. Parcurgînd mai multe etape, înţelegerea actuală a acţiunii antiozonanţilor chimici conduce la ordonarea lor după capacitatea de a reacţiona cu amfionul (3)



3 (7)

pentru a preveni formarea de ozonide după reacţia (3), de a reacţiona cu diperoxizii (5) şi poliperoxizii (6) pentru a preveni reacţii de degradare oxidantă şi de a reacţiona prin atac nucleofil al antiozonantului asupra ozonidei (4) scindînd astfel legăturile intercatenare



4 (8)

(ozonidele se formează şi intra-, dar şi intercatenar), care conduc la rigidizarea şi fragilizarea stratului superficial. Eficienţa antiozonanţilor în reacţii de tipul (7) şi (8) depinde de structura electronică, dar şi de caracteristicile sterice ale moleculelor. Pe baza acestui mecanism se poate considera că agentul antiozonant propriu-zis se formează *in situ*, fiind o combinaţie între elastomerul ozonizat şi substanţa introdusă ca antiozonant; acest fapt poate explica de ce activitatea antiozonantă nu este instantanee, ci apare numai după un timp de acţiune a ozonului. În aprecierea valorii de întrebuinţare a unui antiozonant, în afara reactivităţii chimice, trebuie luate în considerare solubilitatea în polimer, viteza de migrare, interferenţa cu alte componente ale sistemului (în special, şarjele şi grupa de vulcanizare), schimbarea culorii şi pătarea, solubilitatea în apă şi în mediul de lucru al produsului polimer, volatilitatea, toxicitatea. În practică se utilizează 1—5 p (parte masă la 100 părţi masă elastomer) antiozonant chimic. Se recomandă utilizarea unor cupluri de antidegradanţi, ca de exemplu: IPPD+ETMQ (în raport 1 : 2), 6PPD+TMQ, IPPD+PBN; acţiunea fotosensibilizatoare a arilaminelor este prevenită prin asociere cu dibutilditiocarbamat de Ni sau dietilditiocarbamat de Co. Cea mai frecventă asociere însă, în practica industrială, se face cu ceruri antiozonante despre care se afirmă că potenţează acţiunea antiozonanţilor chimici prin favorizarea migrării în masa elastomerului.

*Antiozonanţii fizici* sînt substanţe cu moleculă mică şi care, introduse în compoziţiile de elastomeri, migrează formînd la suprafaţa acestora un film rezistent la ozon; produsele utilizate în acest scop sînt amestecuri complexe, realizate *ad-hoc*, de *n*-, *izo*- şi cicloparafine, cunoscute sub numele uzual de *ceruri antiozonante*. Cerurile parafinice migrează rapid, dar dau un film neaderent care se exfoliază; cerurile microcristaline migrează prea lent şi, de aceea, pentru a obţine produse utilizabile, se recurge la un compromis optim. Există numeroase opinii cu privire la caracteristicile pe care trebuie să le întrunească o bună ceară antiozonantă; orientativ, se poate admite un interval de topire 65...72°C, un indice de refracţie 1,432—1,438 şi un grad de ramificare 30—50%. Dozarea cerii antiozonante trebuie făcută atent deoarece subdozarea duce la formarea unui film discontinuu care expune părţile neprotejate unui atac sever, iar supradozarea duce al formarea unui film prea gros care va avea adeziune şi flexibilitate nesatisfăcătoare. În ultimul timp se dezvoltă ceruri modificate, conţinînd grupe oxigenate în moleculă, care au proprietăţi superioare. Cerurile, dozate de obicei 1—3 p, asigură protecţie în condiţii de solicitare statică, fiind nesatisfăcătoare în condiţii de solicitare dinamică. Frecvent, în practică, cerurile antiozonante se asociază cu antiozonanţi chimici pentru asigurarea protecţiei atît în condiţii statice, cît şi dinamice.

*Polimerii inerţi la* $O_3$ pot conferi protecţie antiozonantă elastomerilor sensibili la degradarea ozonantă, în principiu, pe următoarele căi: capacitatea de a forma la suprafaţa compoziţiei un strat cu concentraţie de polimer inert mai mare decît în masa compoziţiei (ceea ce implică şi necesitatea unei viscozităţi mai mici a polimerului inert); formarea unei faze distincte de polimer inert care împiedică propagarea fisurilor provocate prin degradarea ozonantă; în cazul polimerilor termodinamic miscibili, cînd dispersarea este posibilă foarte intim, se presupune că macromoleculele inerte pot bloca (ecrana) zonele dublelor legături reactive. Policloroprenul este un caz particular de polidienă rezistentă la ozon şi această rezistenţă se explică prin efectul combinat al reactivităţii mai reduse a dublei legături avînd Cl ca substituent, al tendinţei reduse de formare a ozonidei prin recombinarea amfionului cu grupa terminală carbonilică, al tendinţei clorurii acide (rezultate din ozonoliză) de a reacţiona cu umiditatea atmosferică, precum şi al mobilităţii segmentale mai reduse ca urmare a polarităţii introduse de substituentul halogen de pe catenă. De aceea, policloroprenul poate avea rolul de polimer inert şi introducerea a 20—30 p într-o compoziţie de poliizopren+polibutadienă folosită în producerea anvelopelor poate mări durabilitatea acestora la cinci ani. Sistemele de cauciuc butadien-nitrilic + poli (clorură de vinil) (doi polimeri miscibili) sînt utilizate în practică deja de mult timp, datorită proprietăţilor bune de rezistenţă la degradare oxidantă şi ozonantă. Cauciucurile etilen-propilen-dienice, avînd legăturile olefinice în catena laterală, sînt, de asemenea, rezistente şi adăugarea lor în diferiţi elastomeri dienici ameliorează rezistenţa acestora la degradarea ozonantă. Alţi polimeri inerţi la ozon, cu utilizare potenţială pentru mărirea rezistenţei polidienelor la acest tip de degradare sînt polietena, polietena clorurată, polietena clorsulfonată, poliizobutena şi alţii.

*Peliculele protectoare* pot conferi o foarte bună protecţie la degradarea ozonantă atunci cînd sînt realizate din polimeri inerţi la ozon, cu permeabilitate cît mai redusă, cu flexibilitate şi cu aderenţă corespunzătoare la suprafaţa elastomerului vulcanizat pe care trebuie să-l protejeze. Se practică lacuri pe bază de poli(clorură de vinil), poli(clorură de viniliden), derivaţi de celuloză, dar cel mai larg utilizate sînt lacurile poliuretanice. Protejarea prin lăcuire se practică, de obicei, atunci cînd lacul trebuie să îndeplinească şi alte funcţiuni (de exemplu, estetice); lăcuirea are eficienţă limitată (sau nulă) în protejarea produselor care lucrează în condiţii de solicitare dinamică severă sau sînt supuse la abraziune.

*Modificarea chimică superficială* prin oxidare, halogenare sau alte reacţii chimice poate îmbunătăţi rezistenţa la degradarea ozonantă, dar această metodă nu a găsit aplicare practică pînă în prezent deoarece tehnicile de modificare cunoscute modifică în mod nedorit alte proprietăţi fizice ale produsului, importante pentru valoarea lui de întrebuinţare.

Acţiunea $O_3$ asupra polimerilor trebuie luată în considerare şi pentru alte aspecte mai puţin studiate pînă în prezent: acţiunea $O_3$ poate servi ca iniţiere pentru degradarea oxidantă atît a polimerilor nesaturaţi, cît şi saturaţi; $O_3$ se formează în majoritatea cazurilor în care sînt realizate circumstanţele pentru degradare fotochimică şi acţiunea lui ar trebui luată în seamă şi în acest context; în unele reacţii ale $O_3$ cu compuşi organici (inclusiv polimeri) se formează oxigen singlet capabil să participe în reacţii de degradare caracteristice acestei stări excitate cu viaţă lungă.

*Bibl.:* Kuzminski, A. S., Lejnev, N. N., Zuev, Iu. S., *Okislenie kauciukov i rezin*, Goshimizdat, Moskva, 1957; Andrews, E. H., Barnard, D., Braden, M., Gent, A. N. *Ozone Attack of Rubbers*, cap. 12, p. 329 în *Chemistry and Physics of Rubber-like Substances* de L. Bateman (ed.), MacLaren, Londra, 1963; Scott, G., *Atmospheric Oxidation and Antioxidants*, Elsevier, Amsterdam, 1965; Volintiru, T., Tonoiu, N., *Auxiliari pentru sinteza şi prelucrarea cauciucului*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970; Murray, R. W., *Prevention of Degradation by Ozone*, cap. 5, p. 215 în *Polymer Stabilization* de W. L. Hawkins (ed.), Wiley, New York, 1972; Razumovski, S. D., Zaikov, G. E., *Ozon i ego reakţii s organiceskimi soedineniiami*, Nauka, Moskva, 1974; Volintiru, T., Ivan, G., *Bazele tehnologice ale prelucrării elastomerilor*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1974; Mavrina, R. M., Angert, L. G., *Povîşenie ozono- i atmosferostoikosti rezinovîh izdelii s pomoşciu zaşcitnîh voskov*, ŢNIITEneftehim, Moskva, 1983; Zuev, Iu. S., Degteva, T. G., *Stoikosti elastomerov v ekspluataţionnîh usloviiah*, Himiia, Moskva, 1986.

**DEGRADAREA TERMICĂ A POLIMERILOR**, ruperea macromoleculelor sau scindarea unor grupe de pe catenele macromoleculare ale polimerilor sub acţiunea căldurii în vacuum sau în atmosferă inertă. Primul studiu de d.t. a p. s-a făcut asupra cauciucului natural (C. G. Williams, 1860), obţinîndu-se izopren (şi demonstrîndu-se astfel structura celui mai cunoscut polimer natural carbocatenar); studiile sistematice au început cu cercetarea degradării termice a poli(metilmetacrilatului) (N. Grassie, H. W. Melville, 1949).

D.t. a p. include totdeauna fragmentări moleculare, cu sau fără reacţii de reticulare şi condensare care să conducă la un reziduu cărbunos, dar ordonarea cunoştinţelor în acest domeniu se face după mecanismul implicat. Principalele trei mecanisme de degradare termică sînt: depolimerizarea, scindarea de grupe (de pe catena macromoleculară), scindarea aleatorie. Cîteva caracteristici ale degradării termice pentru unii polimeri sînt prezentate în tabelul 1. În desfăşurarea practică a degradării termice, pe lîngă reacţiile iniţiale, relativ simple, intervin reacţii ulterioare atît în masa solidă, cît şi în produsele care se volatilizează, ceea ce face ca rezultatul **d.t. a p.** să depindă nu numai de regimul de temperatură, ci şi de geometria şi mărimea probei, de alte condiţii experimentale. De asemenea, în compoziţiile pe bază de polimeri utilizate în practică pot exista (introduse pentru alte scopuri) componente care influenţează sensibil comportarea la degradarea termică; de exemplu, descompunerea, cu pierdere sensibilă de masă, a compoziţiilor de polibutadienă cu negru de fum are loc la o temperatură cu cca 60°C mai ridicată decît în cazul compoziţiilor neşarjate.

*Tabelul 1*

**Principalele caracteristici ale procesului degradării termice pentru unii polimeri**

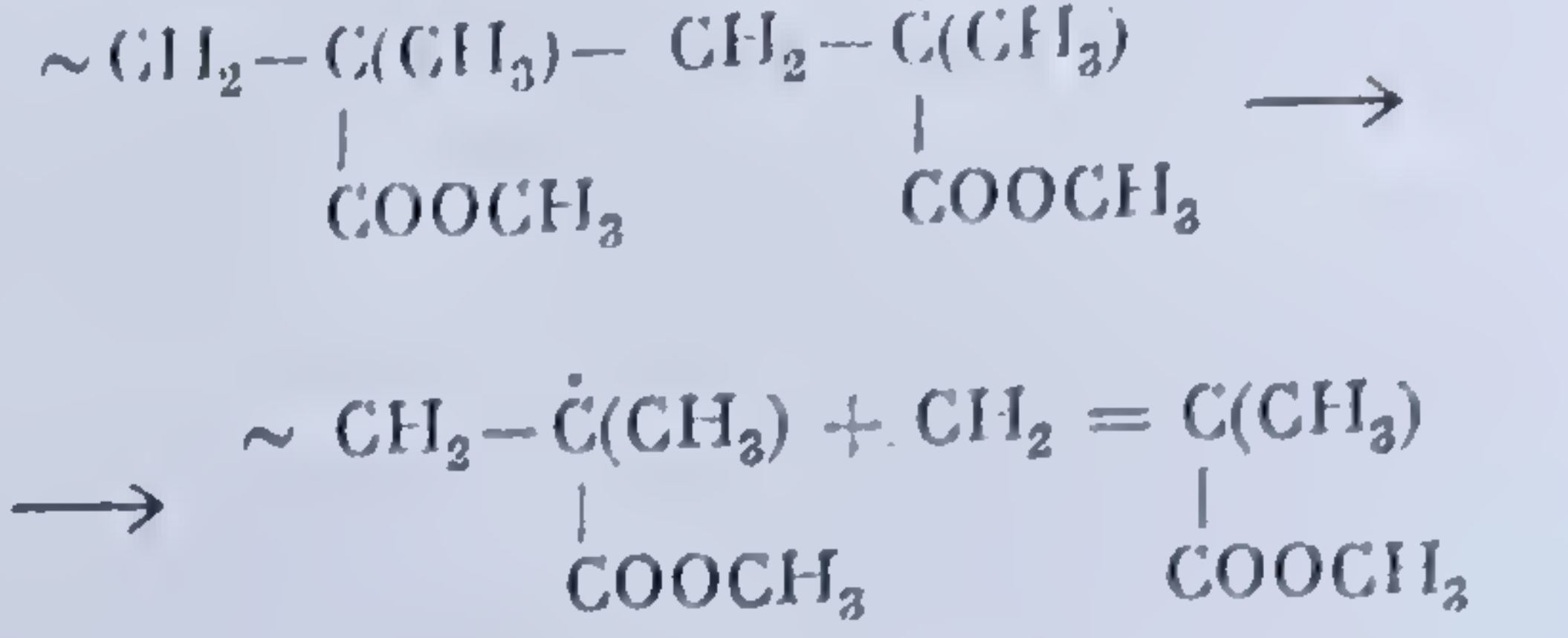
| Polimerii | Temperatura la care înjumătăţirea are loc în cca 30 min, °C | Randamentul în monomer % | Energia de activare $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ |
|---|---|---|---|
| Poli(oximetilen) | | 100 | |
| Poli(α-metilstiren) | | 100 | |
| Poli(tetrafluoroetenă) | 510 | 96 | 339 |
| Poli(metilmetacrilat) | 330 | 95 | 218 |
| Poli(stiren) | 360 | 41 | 230 |
| Poli(clortrifluoroetenă) | 380 | 26 | 239 |
| Poli(izobutenă) | 350 | 20 | 205 |
| Poli(butadienă) | 410 | 20 | 259 |
| Poli(izopren) | | | 230 |
| Poli(etilenoxid) | 350 | 4 | 193 |
| Poli(propilenoxid) | 300 | 3 | 84 |
| Poli(metilacrilat) | 330 | 1 | 142 |
| Poli(acrilonitril) | 390 | 0 | 243 |
| Poli(propenă) | 400 | 0 | 264 |
| Poli(etenă) | | 1 | |
| Poli(etenă-co-propenă) | | | 275 |
| Poli(clorură de vinil) | 260 | 0* | 134 |
| Poli(acetat de vinil) | 270 | 0** | 71 |

* Randament mare de acid clorhidric
** Randament mare de acid acetic

**D.t. a p. prin depolimerizare** (scindare de monomer, depropagare) este inversul etapei de propagare din polimerizarea prin adiţie. Depolimerizarea decurge după reacţia generală

$$\dot{R}_j \rightarrow \dot{R}_{j-1} + M_1 \qquad (1)$$

unde R este polimerul cu terminaţie radicalică, $M_1$ — unitatea de monomer şi indicii subscrişi semnifică gradul de polimerizare; pornind de la un capăt al catenei sau alt punct slab al macromoleculei, decurge rapid, prin volatilizare, fără modificarea importantă a masei moleculare a polimerului, avînd un singur produs final — monomerul (fig. 1). Un exemplu tipic pentru acest tip de degradare termică îl oferă poli(metilmetacrilatul):



$$\sim CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}(CH_3)-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\dot{C}}}(CH_3) \longrightarrow \sim CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\dot{C}}}(CH_3) + CH_2=\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}(CH_3) \qquad (2)$$

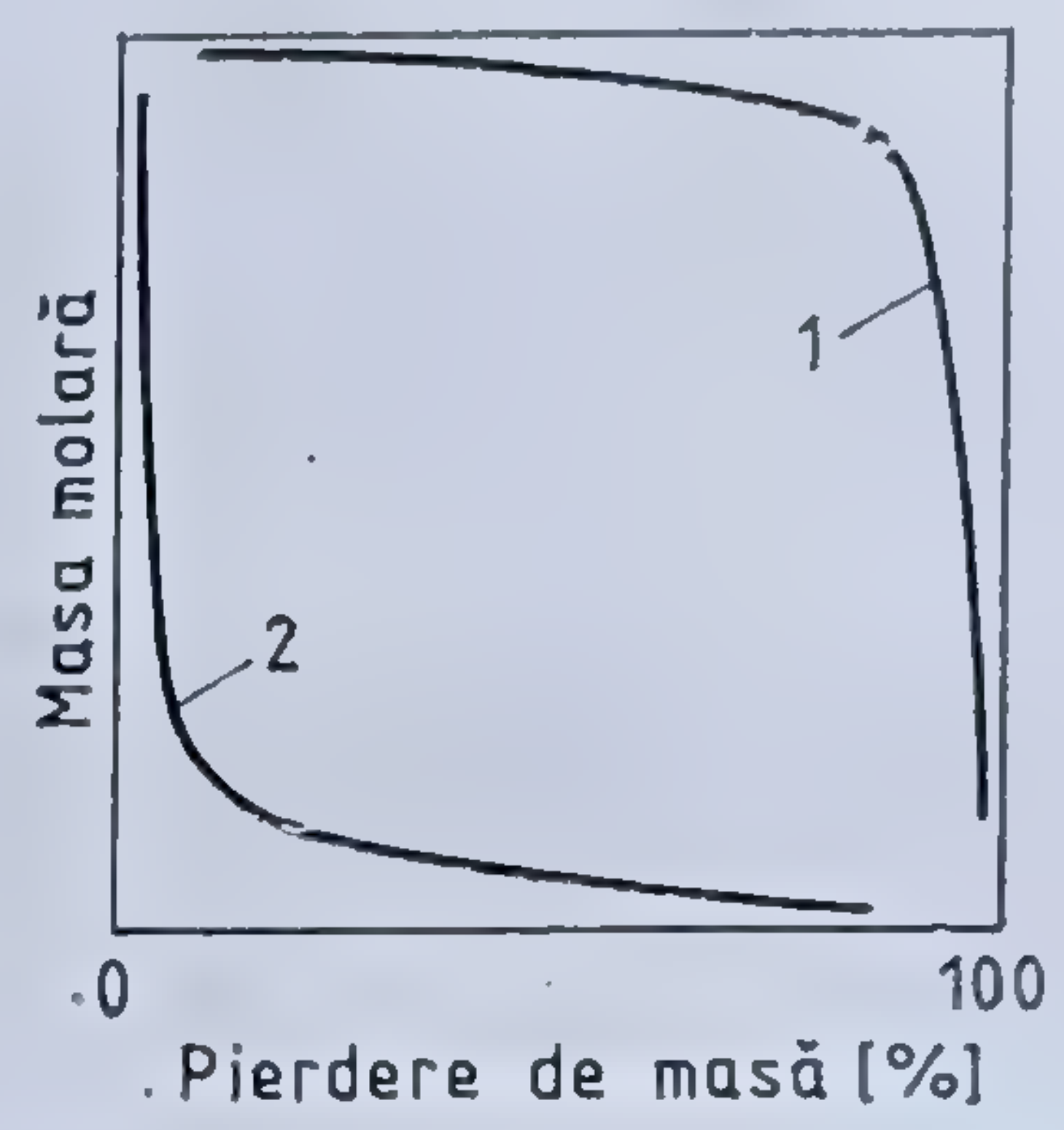


Fig. 1. Reprezentarea principială a variaţiei masei moleculare a polimerului în timpul degradării termice prin depolimerizare (*1*) şi prin scindare aleatorie (*2*).

Mecanismul este de natură radicalică şi acest tip de degradare termică se întîlneşte obişnuit la polimerii ce conţin atomi de C terţiar în catena principală. Astfel, poli(metilacrilatul) nu suferă degradare termică prin depolimerizare pe cînd în cazul poli(metilmetacrilatului) acesta este principalul mod de degradare termică; în cazul copolimerului, procentul de monomer format prin degradare termică creşte cu creşterea conţinutului de unităţi metilmetacrilat (care conţin carbon terţiar) (tabelul 2). Dintre polimerii produşi industrial, degradarea termică prin depolimerizare are loc mai ales pentru poliacetali şi poli(metilmetacrilat). Elastomerii siloxanici constituie un exemplu tipic de distrucţie termică prin demonomerizare cu scindare eterolitică a unităţii terminale sub acţiunea impurităţilor şi a grupelor active terminale (silanol, silanolat). *Protecţia contra degradării termice* prin depolimerizare trebuie realizată ţinînd seama de mecanismul procesului: prin modificarea unităţilor terminale (esterificare, eterificare în cazul poliacetalilor), prin introducerea unui comonomer care nu suferă degradare termică prin depolimerizare (ester acrilic, stiren, acrilonitril; unii comonomeri însă pot accelera procesul de degradare prin depolimerizare sau prin alt meca-

*Tabelul 2*

**Influenţa raportului de comonomeri în poli(metilmetacrilat-co-metilacrilat) asupra randamentului de monomeri la degradarea termică**

| Unităţi metilmetacrilat / Unităţi metilacrilat | Randamentul de monomer, % din total volatile | |
|---|---|---|
| | Metilmetacrilat | Metilacrilat |
| 1/0 | >96 | — |
| 112/1 | >96 | — |
| 26/1 | 93 | 0,8 |
| 7,7/1 | 87 | 2,5 |
| 2/1 | 64 | 7,0 |
| 0/1 | — | 0,76 |

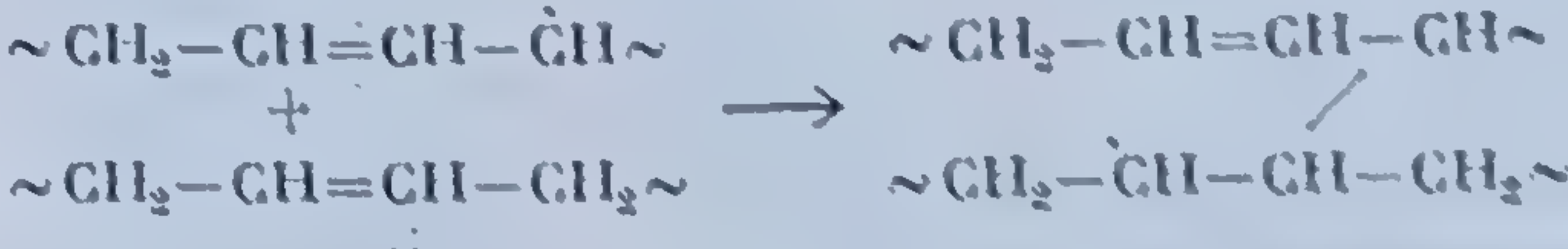
nism), prin introducerea unor acceptori de radicali liberi (antioxidanți). În practică, procesul de degradare este mult mai complex astfel că, în cazul unui polimer cu structură relativ simplă cum este poliformaldehida, pe lîngă fenomenul principal de degradare termică prin depolimerizare se produc concomitent alte patru tipuri de reacții cu efect degradant: autoxidare, degradare sub acțiunea produselor de autoxidare, scindare aleatorie și hidroliză.

**D.t. a p. prin scindare de grupe** de pe catena macromoleculară este mecanismul principal de degradare în cazul unor polimeri de interes practic dintre care, probabil, cel mai important este poli(clorura de vinil). În procesele de prelucrare (unde sînt uzuale temperaturi de 160...200°C), în utilizarea îndelungată sau în condiții severe se produce degradarea termică tipică cu formarea de HCl și colorarea polimerului în care apar secvențe de duble legături conjugate. Mecanismul acestei degradări termice este complex și încă insuficient elucidat, dar, în principiu, există trei posibilități: prin mecanism radicalic înlănțuit, prin scindare unimoleculară de HCl, prin scindare ionică. Prima posibilitate, prin mecanism radicalic înlănțuit, este cea mai larg acceptată fiind susținută de observațiile experimentale asupra acțiunii acceleratoare a generatorilor de radicali liberi și asupra existenței de electroni neimperecheați în polimerul degradat:

$$\sim\dot{C}H-CH(Cl)-CH_2-CH(Cl)\sim\ \longrightarrow \qquad (3)$$

$$\longrightarrow\ \sim CH=CH-\dot{C}H-CH(Cl)\sim\ +\ HCl$$

Numeroase cercetări au pus în evidență o inițiere de tip radicalic, zona atacului inițial putînd fi o unitate terminală a catenei, un punct de ramificare, o grupă oxigenată etc. Faptul că viteza de dehidroclorurare prezintă dependență liniară de inversul masei moleculare constituie un argument pentru implicarea grupelor terminale fără însă a putea preciza natura lor. Cercetări efectuate pe poli(clorură de vinil) obținută cu diferiți inițiatori, a permis ordonarea după capacitatea de a iniția degradarea (prin structurile reziduale) astfel: inițiere cu azoderivați > inițiere cu peroxizi > inițiere cu radiații gamma. Grupele terminale pot avea structurile $\sim CH_2-CH(Cl)-CH=CHCl$ și $\sim CH_2CH(Cl)-CH_2-CH_2Cl$, rezultate prin disproporționare, sau structurile $\sim CH(Cl)-CH_2-CH=CHCl$ și $\sim CH(Cl)-CH_2-C(Cl)=CH_2$, rezultate prin transfer cu monomerul; este de așteptat ca grupele cu clor alilic (terminale sau formate pe catenă prin dehidroclorurare) să aibă activitatea cea mai mare în procesul degradării termice. Anomaliile structurale prezente de-a lungul catenei (unități de monomer legate cap-cap la terminarea prin combinare: structuri cu Cl legat la carbon terțiar formate prin transfer cu monomerul) pot constitui, de asemenea, grupe labile sau reactive, capabile să inițieze procesul degradării termice. Grupele oxigenate (din resturi de inițiatori; prin oxidarea dublelor legături) constituie și ele puncte posibile de inițiere a degradării termice. HCl care apare în procesul degradării are efect catalitic în degradarea termică a poli(clorurii de vinil). Prin degradare termică, în catena poli(clorurii de vinil) apar secvențe de 5—25 duble legături conjugate, duble legături alternate sau independente. Macroradicalii formați în degradarea termică pot participa la reacții de scindare, reticulare (influențînd defavorabil comportarea la prelucrare), recombinare. Au fost, de asemenea, studiate și alte reacții posibile: copolimerizarea secvențelor polienice, reacții Diels-Alder, eliminare intermoleculară de HCl. Principalele efecte practice ale degradării termice a poli(clorurii de vinil) sînt: înrăutățirea comportării la prelucrare, dezvoltarea de HCl, închiderea culorii, creșterea fragilității și, pentru evaluarea lor, se aplică diferite teste semi-empirice, între care nu există o corelare satisfăcătoare, dar fiecare dintre ele poate fi util în legătură cu unele aplicații concrete. Stabilizarea poli(clorurii de vinil) contra degradării termice presupune îndepărtarea (consumarea, blocarea) HCl, pentru a evita efectul catalitic al acidului însuși sau al clorurilor formate de acesta și, în consecință, numeroși stabilizatori sînt absorberi de HCl: săruri de Na, Mg, Ca și, mai ales, săruri sau săruri bazice de Pb. Sărurile unor acizi organici (stearic, 2-etil-hexanoic, malic, ftalic etc.) cu Ba, Cd, Zn sînt, în primul rînd, absorberi de HCl, dar s-a constatat că efectul lor practic este superior altor săruri ceea ce a fost explicat prin capacitatea de a substitui atomii labili de Cl de pe catenă (cu grupe esterice) și de a interfera în formarea grupelor cromofore (colorarea observată apare inferioară față de cantitatea de HCl absorbită) deși viteza globală de dehidroclorurare nu este afectată. Utilizarea stabilizatorilor micști, cum ar fi de Ba-Cd și de Zn-Ca, este avantajoasă deoarece se reduce efectul catalitic al sistemului prin schimbul ionului clor între cele două metale (de exemplu în sistemul Ba—Cd, se regenerează carboxilatul de Cd și efectul catalitic al $CdCl_2$, care este superior efectului catalitic al $BaCl_2$, este minimizat); un mecanism similar a fost propus pentru stabilizatorii micști conținînd carboxilați metalici și compuși epoxidici sau alți acceptori de acid. O clasă distinctă de stabilizatori o constituie compușii organostanici cu formula generală $(C_4H_9)_2Sn(OCOR)_2$, unde R reprezintă grupe alchil dintre cele mai variate. Nici acest tip de stabilizatori nu reduce viteza de scindare a HCl, dar reduce închiderea culorii și explicarea acțiunii lor s-a făcut prin formarea de legături coordinative ale atomilor de clor labili de pe catena polimerului cu atomul de Sn urmată de substituirea Cl cu grupă esterică, fie prin reacția Diels-Alder a grupelor maleice ale stabilizatorului cu dublele legături de pe catena degradată a polimerului. Compușii organostanici conținînd și grupe mercapto au eficiență superioară explicată prin faptul că, în procesul degradării, grupele sulfurate acționează ca descompunători de peroxizi. Antioxidanții convenționali sînt, de asemenea utilizați, deși nu sînt deosebit de eficienți, pentru considerentul că limitează degradarea termoxidantă (proces frecvent întîlnit în practică, paralel și concomitent cu degradarea termică). Stabilizatorii complexanți (de exemplu, trifenilfosfit) sînt utilizați în unele cazuri pentru blocarea urmelor de ioni metalici care ar putea accelera catalitic degradarea termică. Trebuie menționat însă că, multe sorturi comerciale de poli(clorură de vinil) prezentate ca omopolimeri conțin de fapt cantități mici de comonomeri cu efect stabilizator. Scindarea de H de pe catena macromoleculară este reacția inițială în cazul **d.t. a p.** (dar și al altor tipuri de degradare) pentru mulți polimeri. În cazul polimerilor dienici, macroradicalii astfel formați suferă reacții de izomerizare *cis-trans*, de migrare a dublelor legături, de ciclizare, de reticulare. Astfel, reacția de reticulare termică a *cis*-polibutadienei



$$\begin{matrix} \sim CH_2-CH=CH-\dot{C}H\sim \\ + \\ \sim CH_2-CH=CH-CH_2\sim \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sim CH_2-CH=CH-CH\sim \\ / \\ \sim CH_2-\dot{C}H-CH-CH_2\sim \end{matrix} \qquad (4)$$

este convingător pusă în evidență de curba termomecanică (fig. 2) cu alură complet diferită de a altor polimeri, la care

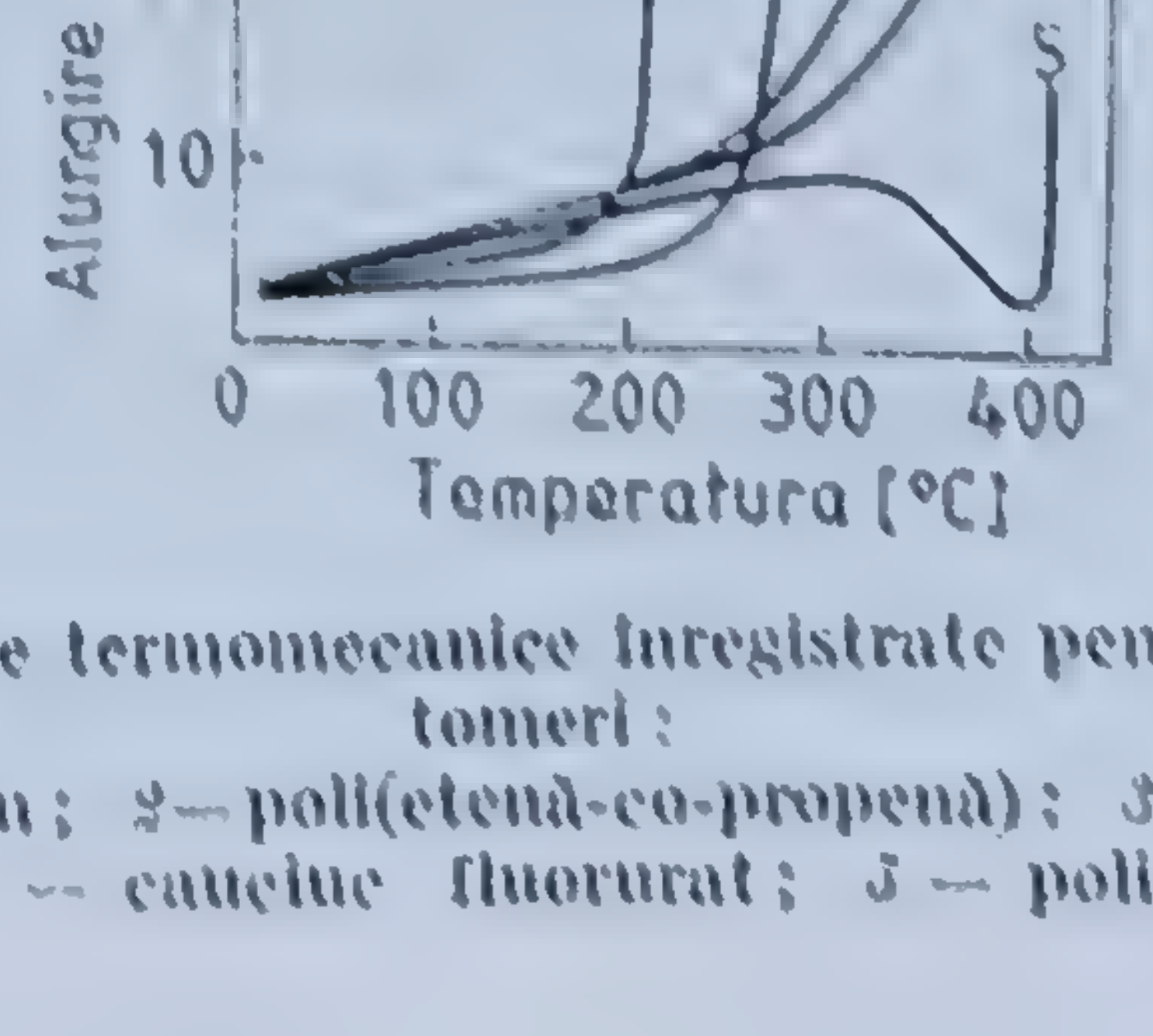


Fig. 2. Curbele termomecanice înregistrate pentru unii elastomeri:
*1* — poliizopren; *2* — poli(etenă-co-propenă); *3* — poliorganosiloxan; *4* — cauciuc fluorurat; *5* — polibutadienă.

reticularea termică nu joacă un rol important sau efectul ei este anulat de procesele de scindare. Curbe termomecanice asemănătoare cu a polibutadienei prezintă copolimerii butadienei cu stiren, α-metilstiren, acrilonitril precum şi policloroprenul.

**D.t. a p. prin scindare aleatorie** decurge, după reacţia generală

$$M_n \to \dot{R}_k + \dot{R}_{n-k} \qquad (5)$$

unde M este molecula de polimer, R — macroradical şi indicii subscrişi semnifică gradul de polimerizare; în principal se formează polimeri cu masă moleculară mai mică; scăderea masei moleculare este rapidă, iar pierderea de masă este mică (fig. 1). Degradarea termică a multor polimeri de adiţie (polietenă, polipropenă, polistiren etc.) şi practic a tuturor policondensatelor decurge preponderent prin scindare aleatorie. Pentru o catenă cu structură de hidrocarbură, reacţia principală poate fi formulată astfel:

$$\sim CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2\sim \;\to\; \sim CH{=}CH_2 + CH_3{-}CH_2\sim \qquad (6)$$

Iniţial are loc o reducere abruptă a masei moleculare (peste 290°C pentru polietenă, peste 230°C pentru polipropenă) atribuită scindării legăturilor slabe (carbon terţiar, carbonil, peroxid, grupe nesaturate) din catenă, după care, cu creşterea temperaturii, are loc o pierdere apreciabilă de masă prin volatilizare ca urmare a reacţiilor de depolimerizare şi de transfer de hidrogen (peste 370°C pentru polietenă şi peste 300°C pentru polipropenă). Agenţii antidegradanţi uzuali (captatori de radicali liberi, grupe de blocare) nu sînt eficienţi deoarece scindarea este un proces aleatoriu iar nu o reacţie înlănţuită. De altfel, polimetilena ca atare are stabilitate termică ridicată (între polimerii de adiţie fiind depăşită numai de unii polimeri fluoruraţi); la temperatura la care degradarea termică devine semnificativă, celelalte proprietăţi fizice nu se mai situează în domeniul valorilor de interes aplicativ.

Studierea *fenomenelor critice* (limită) în **d.t. a p.** a început de la descoperirea evoluţiei anormale a degradării termice a poli(clorurii de vinil) provocată de efectul catalitic al produselor de descompunere şi se bazează pe teoria fenomenelor critice dezvoltată de N. N. Semenov şi ulterior de D. A. Frank-Kameneţki. În cazul polidienelor s-a observat experimental creşterea anormală a vitezei degradării termice cu creşterea temperaturii de încălzire şi cu creşterea masei probei (în condiţii izoterme). Stabilirea mecanismului fenomenelor critice relevă fenomenul de „autoîncălzire" pe seama căldurii de reacţie. Între polimerii a căror descompunere are loc cu efect exoterm sînt polibutadiena, copolimerii butadienei cu stiren, α-metilstiren, acrilonitril, poliizoprenul, policloroprenul. În funcţie de condiţiile de desfăşurare, procesul poate evolua după unul din următoarele trei regimuri: staţionar (sau cvasistaţionar), de explozie termică sau de ardere.

Dezvoltarea polimerilor cu stabilitate termică superioară, aşa-numiţi *polimeri termostabili*, a stimulat studierea relaţiilor structură-stabilitate aferente. În general, stabilitatea termică depinde de energiile de disociere ale legăturilor chimice care, la rîndul lor, variază cu natura atomilor legaţi şi cu alte caracteristici ale ansamblului structurii chimice. Legăturile între atomii C aromatici sînt mai puternice decît între cei alifatici; heterolegăturile N şi O cu Si, B sau C sînt deosebit de stabile. Totuşi, anumiţi factori măresc viteza de reacţie şi, în consecinţă, reduc temperaturile de degradare termică. De exemplu, deşi legăturile C—Cl şi C—O au energii relativ mari, ele se rup relativ uşor atunci cînd rezultă produse conţinînd legături cu energii mai mari, cum sînt HCl şi $H_2O$. De asemenea, efectele de conjugare, vecinătatea unor grupe voluminoase, prezenţa de electroni π sau neîmperecheaţi în poziţia α conduc la scăderea stabilităţii termice a legăturilor. Comportarea termică variază cu regularitatea catenei şi cu gradul de reticulare. Ca regulă generală, grupele laterale voluminoase favorizează scindarea catenelor cu ordonare cap-coadă a unităţilor de monomer; prezenţa unităţilor legate cap-cap reduce, de obicei, stabilitatea termică. Poli(clorura de vinil) şi poli(clorura de viniliden) sînt excepţii de la această regulă deoarece dehidroclorurarea se produce cu viteză mai mică de pe catenele cu ordonare cap-cap decît de pe catenele cu ordonare cap-coadă. Aşa cum este de aşteptat, stabilitatea termică a polietenelor clorurate este intermediară între polietenă şi poli(clorură de vinil) (fig. 3). În cazul polimerilor liniari, ruperea unei legături din catena principală este echivalentă cu scindarea macromoleculei, pe cînd în cazul polimerilor împletiţi, scalari sau reticulaţi, detaşarea unui fragment din catena macromoleculară presupune scindarea a două sau mai multe legături. În cazul polimerilor reticulaţi, creşterea densităţii de reticulare măreşte termostabilitatea reţelei (un exemplu este prezentat în fig. 4), respectiv scade viteza de volatilizare şi se reduce masa moleculară a produselor volatile. Pentru a putea fi utilizaţi în condiţii termic severe, polimerii trebuie să aibă temperatura de topire (sau de devitrifiere) suficient de înaltă, să aibă stabilitate termică şi oxidantă ridicată, să fie solubili sau plastici (cel puţin într-o formă intermediară). La aceste cerinţe răspund, mai mult sau mai puţin satisfăcător, mai multe grupe de polimeri cu structură aromatică, împletită, scalară etc. Astfel, se produc şi se utilizează poli(*p*-xilen) sau derivaţi fluoruraţi ai acestuia, poliamida acidului *m*-ftalic cu *m*-fenilendiamină care rezistă pînă la temperaturi de 230°C, o serie largă de poliimide aromatice (dintre care se exemplifică în tabelul 3 poliimida obţinută din acid piromelitic şi *bis*-(4-aminofenil)-eter care este ignifugă şi poate fi utilizată de la temperatura heliului lichid pînă la 275...300°C); alţi polimeri termostabili au catenele construite din unităţi

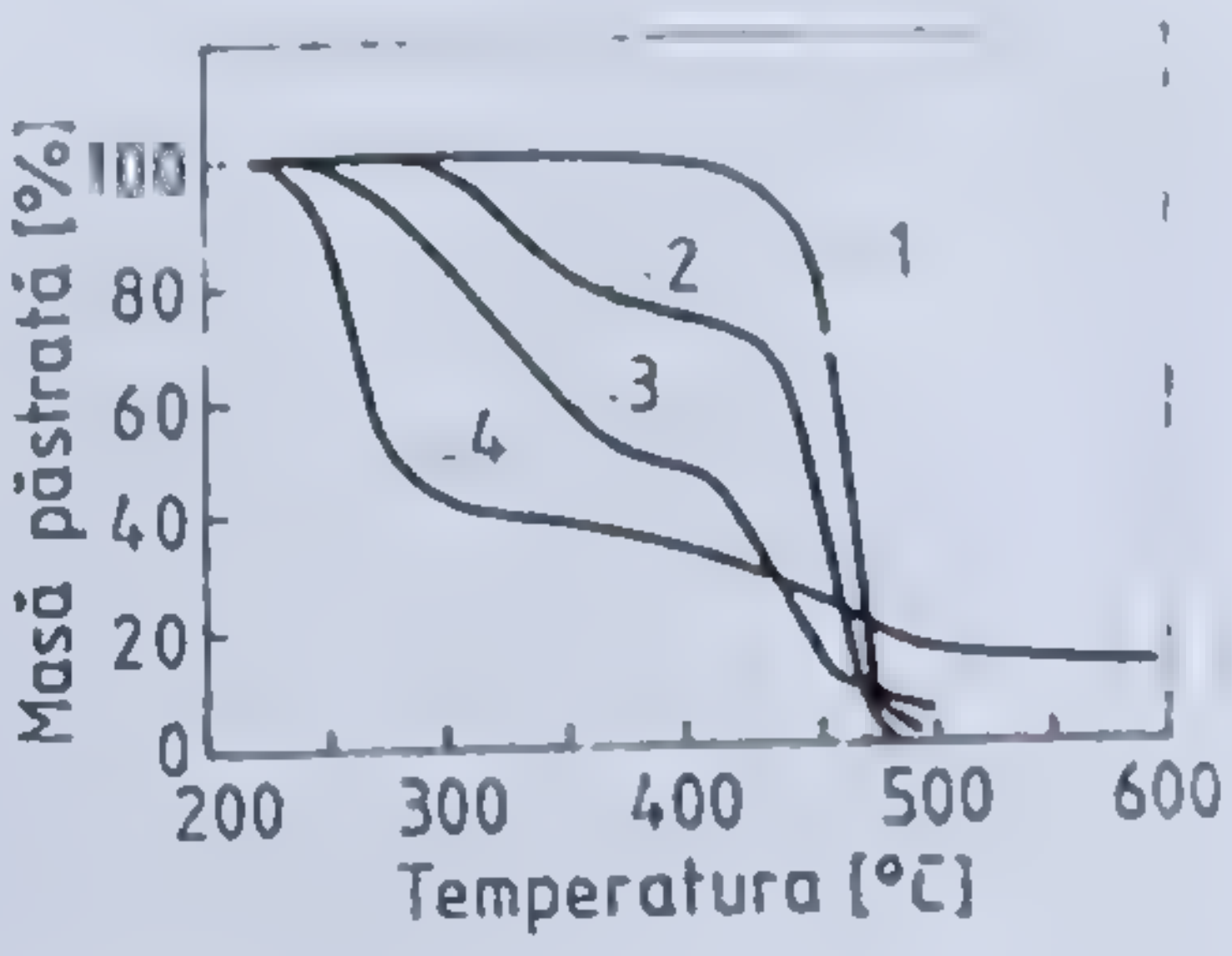


Fig. 3. Comportarea la piroliză a polietenei (*1*), polietenei clorurate cu 23% Cl (*2*), polietenei clorurate cu 46% Cl (*3*) şi poli(clorurii de vinil) (*4*). Viteza de creştere a temperaturii — 100°C · $h^{-1}$.

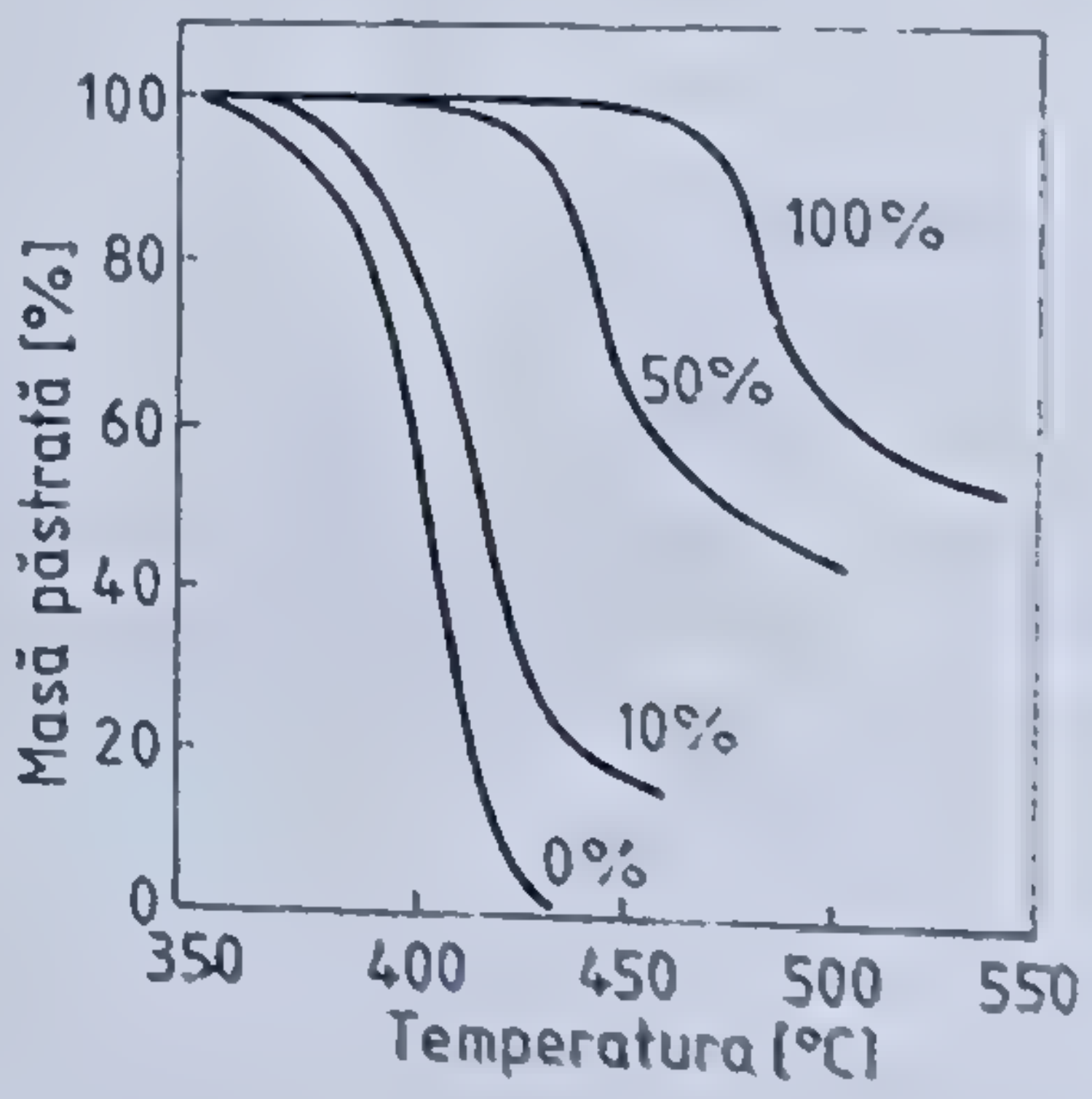


Fig. 4. Comportarea la piroliză a copolimerilor stiren-trivinil-benzen (proporţia de trivinilbenzen este notată pe curbe). Viteza de creştere a temperaturii — 100°C · $h^{-1}$.

*Tabelul 3*

**Proprietăţile filmelor de poliimidă obţinute din anhidridă piromelitică şi *bis*-(4-aminofenil) eter**

| Caracteristici | Temperatura °C | |
|---|---|---|
| Stabilitatea (păstrarea flexibilităţii în aer) | 275 | 1 an |
| | 300 | 1 lună |
| | 400 | 1 zi |
| Temperatura de topire | >500 | descompunere |
| Temperatura de tranziţie vitroasă | >400 | |
| Rezistenţa la tracţiune | 25 | 175 MPa |
| | 200 | 140 MPa |
| | 300 | 70 MPa |
| Alungire limită la tracţiune | 25 | 70 % |
| | 200 | 90 % |
| | 300 | 120 % |

de benzimidazol, benztiazol, chinoxalină, oxadiazol. Cel mai înalt nivel de termostabilitate se realizează, în principiu, cu carbonul polimer; numeroşi polimeri pot fi pirolizaţi în condiţii adecvate pentru a lăsa un reziduu de carbon. Un exemplu reprezentativ oferă poliacrilonitrilul, care, la piroliză, formează o structură scalară ce se transformă într-o structură aromatică peste 500°C şi prin încălzire în continuare la 800°C pierde un sfert din conţinutul de grupe nitril (sub formă de HCN); orientarea prin întindere în timpul carbonizării conduce la formarea de fibre de carbon cu valori ridicate ale modulului şi rezistenţei la tracţiune (v. şi *Polimeri termostabili*). Polimerii organici au conductivităţi termice reduse şi călduri specifice mari ceea ce îi face indicaţi pentru realizarea de *materiale ablative* utilizabile pînă la temperaturi foarte ridicate (5000°C). Spre exemplu, eroziunea termică a unui compozit de poliamidă cu răşină fenolică este mai lentă decît a multor materiale ceramice şi metalice şi este comparabilă cu a carburii de siliciu şi cu a grafitului. Multe produse pe bază de polimeri lucrează în aer sau în alte medii agresive astfel că procesele de oxidare sau alte procese chimice sînt decisive, trecînd înaintea degradării termice. Totuşi există şi cazuri cînd distrucţia termică este decisivă: în operaţii de prelucrare executate practic în absenţa oxigenului atmosferic, (exemplu tipic în prelucrarea poli(clorurii de vinil), precum şi în aplicaţii speciale cum sînt construcţiile aerospaţiale, în vacuum, în condiţii de temperatură înaltă, pentru care în ultimul timp cresc tot mai mult cerinţele de utilizare a polimerilor ceea ce stimulează realizarea de noi polimeri termorezistenţi şi de ameliorare a performanţelor de termostabilitate ale polimerilor existenţi. Dezvoltarea metodelor şi tehnicilor de analiză termică vine în sprijinul cercetărilor în acest domeniu. O direcţie diferită este generată de interesul pentru găsirea unor posibilităţi de valorificare a subproduselor şi produselor uzate pe bază de polimeri prin degradare termică (piroliză). Sin. *distrucţie termică, termodegradare, termodistrucţie.*

*Bibl.:* Grassie, N., *The Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Butterworths, London, 1956; Madorsky, S. L., *Thermal Degradation of Organic Polymers*, Interscience, New York, 1964; Voigt, J., *Die Stabilisierung der Kunststoffe gegen Licht und Wärme*, Springer, Berlin, 1966; Korşak, V. V., *Himiceskoe stroenie i temperaturnie harakteristiki polimerov*, Nauka, Moskva, 1970; Loan, L. D., Winslow, F. H., *Thermal Degradation and Stabilization*, in *Polymer Stabilization* de W. L. Hawkins (ed.), Interscience, New York, 1972, cap. 3 p. 117; Grassie, N., *Degradation*, in *Polymer Science* de A. D. Jenkins (ed.), vol. 2, cap. 22, p. 1443, North Holland, Amsterdam, 1973; Jellinek, H. H. G., (ed.), *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1978; Askadski, A. A., *Struktura i svoistva teplostoikih polimerov*, Himiia, Moskva, 1981; Kuzminski, A. S., Sedov, V. V., *Himiceskie prevraşceniia elastomerov*, Himiia, Moskva, 1984.

**DEGRADARE BIOCHIMICĂ,** proces biochimic prin care se realizează o simplificare a structurii chimice a unui compus. Un asemenea proces este caracterizat în principal de două elemente: mijlocul şi sensul cu care, şi respectiv în care, se realizează. **D.b.** este, de regulă, un proces enzimatic şi se desfăşoară în mai multe etape. Fragmentarea aceasta îşi are originea într-o caracteristică mai generală a catalizei enzimatice: fragmentarea energiei de activare a unei reacţii asociată, de obicei, unor reacţii parţiale în care se descompune procesul principal. Totodată, separarea în mai multe etape măreşte foarte mult posibilităţile de control asupra procesului, făcînd posibilă atribuirea precisă a unor funcţii de control (diminuare-accelerare) superioare subsistemelor create. Asemenea efect este posibil datorită unor funcţiuni foarte caracteristice materiei vii, cum ar fi integralitatea şi autocontrolul. Este o manifestare superioară de coordonare integrativă, caracteristică, atît de evident, numai sistemelor vii (deşi ea este o dezvoltare naturală şi directă a legilor chimiei în general, a celei organice în mod special). **D.b.** are într-adevăr un mecanism, în ansamblu, enzimatic, dar cum procesele enzimatice ale unei degradări sînt numeroase, apare economic şi logic să existe între două verigi ale unui lanţ de procese enzimatice şi o verigă (reacţie) neenzimatică, atunci cînd este vorba de o reacţie spontană, ireversibilă. Încadrată între două reacţii enzimatice care adesea exercită un control indirect prin cedare şi acceptate de substrat, reacţia neenzimatică economiseşte sinteza energointensivă a unei enzime, fără pierderea funcţiilor ei. În acest fel procesul neenzimatic manifestă şi mimează trăsăturile unuia enzimatic, subordonîndu-se sistemului general de reacţii cu ajutorul legăturilor sale cu reacţiile enzimatice de care este flancat. Integral sau parţial enzimatică, **d.b.** este caracterizată, de asemenea, prin sensul său, ea fiind în principal un proces mai mult sau mai puţin complex prin care se reduce complexitatea structurală a unei molecule organice cu funcţiune fiziologică (ceea ce de obicei se numeşte, în ultimul timp, biomoleculă). Caracteristica **d.b.** este caracterul său dirijat. Prin această trăsătură ea se deosebeşte fundamental de degradarea chimică la care predomină caracterul de descompunere, procesul o dată pornit neputîndu-se opri de la sine decît după consumarea integrală a substanţei, de regulă participînd mai multe reacţii secundare care interferă. **D.b.** nu admite reacţii secundare. Ea se desfăşoară sub control sever, putînd fi întreruptă în orice moment şi în orice etapă. În cursul **d.b.** evoluează concomitent trei procese interdependente: a) o reducere a complexităţii structurale; b) o reducere a conţinutului informaţional, implicit a specializării; c) o creştere a energiei libere disponibile, transferabile altor procese (sacrificarea complexităţii este compensată prin producerea unei forme de energie caracteristică sistemului viu în care se desfăşoară procesul **d.b.**). **D.b.** are întotdeauna ca substrat un compus de origine biogenă. Din acest motiv, ea este denumită, în modul cel mai general, şi dezasimilaţie, fiind realizată în cadrul metabolismului în categoria denumită în mod curent catabolism. Totuşi, unele degradări parţiale fac posibilă şi fac parte din etapa iniţială a asimilaţiei, procesele de biosinteză avînd cursuri suficient de complicate şi sinuoase pentru a admite consideraţii tactice şi strategice de desfăşurare. Pe calea **d.b.**, indiferent de finalitatea metabolică imediată, se realizează o reducere a complexităţii structurale, ceea ce constituie implicit o reducere a compatibilităţii cu structura vie, adică a similitudinii structurale cu compuşii caracterstici structurii vii, sau altfel spus reducerea similitudinii, adică dezasimilaţia. Din punct de vedere al consecinţelor, **d.b.** acoperă în proporţie de peste 90 % conţinutul noţiunii de dezasimilaţie sau catabolism. Din acest punct de vedere, fără să fie propriu-zis o extrapolare, concluzia că **d.b.** are ca scop principal producerea de energie, este firească și comună cu cea referitoare la catabolism. Concluzia se sprijină, printre altele, și nu în ultimul rînd, pe faptul că aceste transformări au un caracter global exergonic și sînt de multe ori asociate cu procese de stocare a energiei (etapă obligatorie dacă un asemenea mobil este urmărit). Din punct de vedere evolutiv se constată o dezvoltare bidimensională a problemei în sensul evoluției generale, la scara întregii biosfere, și a nivelurilor inferioare, precum și în sens taxonomic, procesul avînd o evoluție specifică fiecărui tip de organism — nivel de evoluție.

**DEGRADARE, REACȚII DE ~**, reacții prin care se realizează o rupere (desfacere) controlată a legăturilor chimice din molecula unui compus organic. Se folosesc, alături de alte metode fizice și chimice, în determinarea structurii unor substanțe naturale izolate pentru întiia oară ori a unor compuși necunoscuți obținuți prin sinteză. Reacțiile de degradare sînt mult folosite și în studierea mecanismelor de reacție cu ajutorul trasorilor izotopici. Molecula de plecare se marchează în poziția (sau pozițiile) de interes prin înlocuirea atomului respectiv cu un izotop al acestuia, radioactiv ori stabil. După efectuarea reacției, distribuția marcajului izotopic se urmărește astfel : molecula-produs se supune degradării în molecule mai mici (mergînd uneori pînă la molecule cu un singur atom de carbon) și se determină conținutul în izotopul-trasor al acestora. Dezvoltarea aparaturii de rezonanță magnetică nucleară (RMN) pentru izotopii stabili magnetic activi $^{13}C$, $^{19}F$, $^{15}N$, $^{31}P$ etc. a simplificat mult problema urmăririi distribuției acestor izotopi, deoarece ei pot fi observați direct în molecula produsului, fără să mai fie necesară degradarea acesteia. O schemă de degradare care să servească scopurilor enunțate anterior trebuie să îndeplinească următoarele condiții : să fie reproductibilă ; să decurgă cu randamente acceptabile ; să furnizeze compuși ușor de identificat, purificat și caracterizat ; să permită o interpretare neambiguă ; să nu cuprindă etape susceptibile a da reacții de schimb izotopic ori alte reacții care să altereze distribuția marcajului izotopic. Reacțiile de degradare pot fi privite și ca reacții de trecere de la o funcție organică la alta, deci ca reacții cu importanță sintetică. Sistematizarea lor s-a făcut după funcțiuni organice ; exemplificările sînt în cea mai mare parte reacții cu caracter general, dar și cazuri particulare pentru clasele de compuși în care este greu să se indice metode de degradare cu caracter general (de exemplu compuși aromatici).

I. **Degradarea acizilor carboxilici** (v. și *Decarboxilare*)

A. *Decarboxilarea simplă* a acizilor alifatici ori aromatici duce la eliminarea atomului de carbon al grupei carboxil sub formă de $CO_2$, restul hidrocarbonat regăsindu-se ca hidrocarbură :

$$R-COOH \rightarrow R-H + CO_2$$

Reacția se efectuează adesea în chinolină cu adaos de oxid sau cromit de cupru, ridicînd probleme de separare a produsului de reacție din amestec.

B. *Decarboxilarea pirolitică* a sărurilor de bariu (calciu, fier etc.) dă compuși carbonilici simetrici și carbonat de bariu, care conține atomul de carbon al grupei carboxil :

$$[RCOO]_2^- Ba^{2+} \rightarrow R-CO-R + BaCO_3$$

Degradarea prin piroliza sărurilor de bariu a avut importanță în stabilirea structurii acizilor grași. Decarboxilarea pirolitică a sării de $Fe^{2+}$ a unui acid alifatic și a acidului benzoic dă o alchilfenilcetonă și dioxid de carbon care provine din grupa carboxil a acidului alifatic :

$$(RCOO)_2Fe + (C_6H_5COO)_2Fe \rightarrow$$

$$\rightarrow 2\,R-CO-C_6H_5 + 2\,FeO + 2\,CO_2$$

C. *Degradare Hunsdiecker* (halodecarboxilare), reacția sărurilor uscate ale acizilor carboxilici (de obicei de Ag) cu un halogen ($Br_2$), în raport molar 1 : 1, dă o halogenură de alchil cu un atom de carbon mai puțin decît în acidul inițial și dioxid de carbon :

$$RCOO^-Ag^+ + Br_2 \rightarrow RBr + CO_2 + AgBr$$

Reacția decurge cu randamente bune la acizii alifatici cu catenă liniară, ramificată ori ciclică. În cazul acizilor aromatici, prezența unor grupe donoare de electroni în nucleul aromatic are dezavantajul de a favoriza bromurare în nucleu. Halogenura obținută poate constitui punctul de plecare a unei noi reacții de degradare, de exemplu, prin transformare în alcool și din acesta în produși de oxidare superioară (cetone, acizi) care se pot degrada cu ușurință. Degradarea Hunsdiecker este în același timp și una din metodele cele mai bune pentru sinteza de derivați mono- și polihalogenați.

D. *Aminodecarboxilare*, transformarea unui acid carboxilic într-o amină primară avînd un atom de carbon mai puțin decît acidul de plecare. Grupa carboxil a acidului se elimină sub formă de dioxid de carbon.

1. Degradarea *Schmidt* a acizilor este reacția dintre cantități echimolare de acid carboxilic și acid azothidric, în prezență de acizi minerali tari :

$$RCOOH + HN_3 \xrightarrow{H_2SO_4} RNH_2 + CO_2 + N_2$$

2. Degradarea *Curtius* a azidelor este scindarea termică ori fotochimică a azidelor acizilor carboxilici cu formarea unui izocianat ; hidroliza acestuia conduce la amina primară :

$$RCON_3 \xrightarrow[-N_2]{°C;\ h\nu} R-N=C=O \xrightarrow{H_2O} RNH_2 + CO_2$$

3. Degradarea *Lossen* a acizilor hidroxamici este reacția de transpoziție a acestora (sau a derivaților lor acilați) în prezență de alcalii la amine, cu formarea intermediară a unui izocianat :

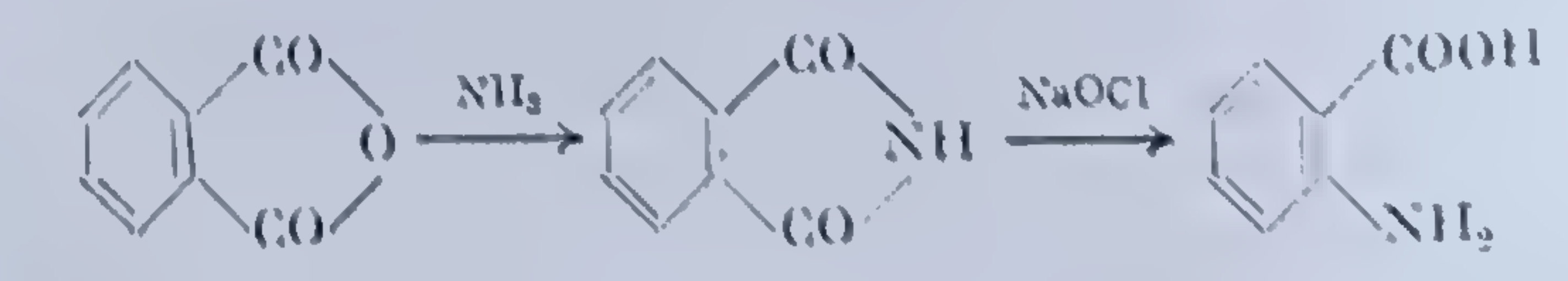
$$R-CO-NHOCOR' \rightarrow R-N=C=O \xrightarrow{H_2O} RNH_2 + CO_2$$

4. Degradarea *Hofmann* a amidelor este reacția acestora cu hipobromit alcalin :

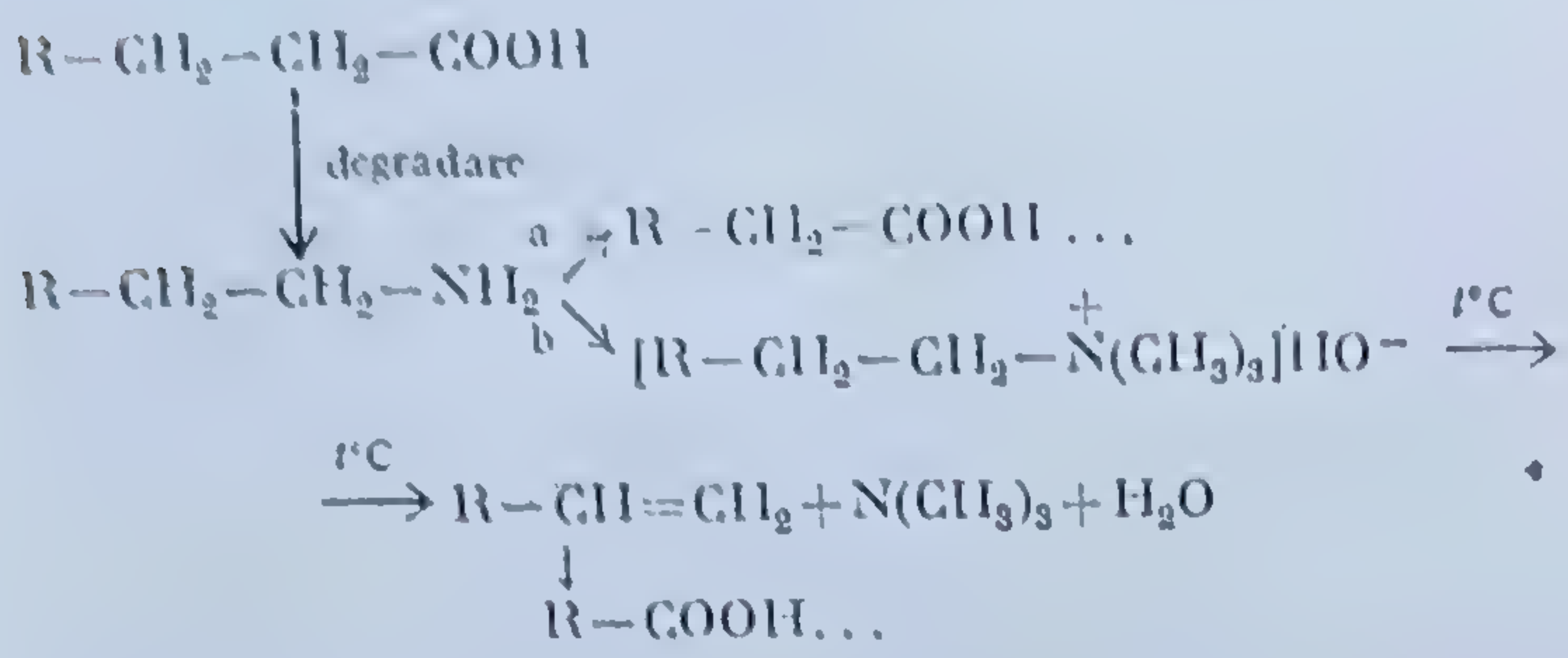
$$RCONH_2 + Br_2 + 4\,NaOH \rightarrow RNH_2 +$$

$$+ 2NaBr + Na_2CO_3 + 2H_2O$$

Degradările Schmidt, Curtius, Hofmann și Lossen constituie excelente metode preparative pentru aminele primare. Acidul antranilic se obține industrial din anhidridă ftalică prin degradare Hofmann :



Aminele primare obținute în reacțiile de degradare 1—4 pot fi degradate în continuare, pe următoarele căi : a) oxidarea directă la acidul omolog inferior al acidului inițial (de exemplu cu $KMnO_4$) și reluarea aminodecarboxilării acestuia ; b) transformare în bază cuaternară de amoniu urmată de degradare Hofmann a acesteia, cu formarea unei alchene cu dublă legătură marginală ; oxidarea alchenei conduce la un nou acid carboxilic. Pe căile a) și b) se poate realiza degradarea atom cu atom a catenei unui acid alifatic :



$$R-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{\text{degradare}} R-CH_2-CH_2-NH_2$$

$$R-CH_2-CH_2-NH_2 \xrightarrow{a} R-CH_2-COOH\ldots$$

$$R-CH_2-CH_2-NH_2 \xrightarrow{b} [R-CH_2-CH_2-\overset{+}{N}(CH_3)_3]HO^- \xrightarrow{t°C}$$

$$\xrightarrow{t°C} R-CH=CH_2+N(CH_3)_3+H_2O$$

$$R-CH=CH_2 \longrightarrow R-COOH\ldots$$

E. *Degradarea acizilor la omologi inferiori*

1. Degradarea *Barbier-Wieland* transformă un acid alifatic cu catenă liniară în omologul său inferior și un acid alifatic ramificat în poziția α, într-o cetonă. Atomul de carbon al grupei carboxil din acidul inițial se regăsește în grupa carbonil a unei cetone (de obicei benzofenonă) :

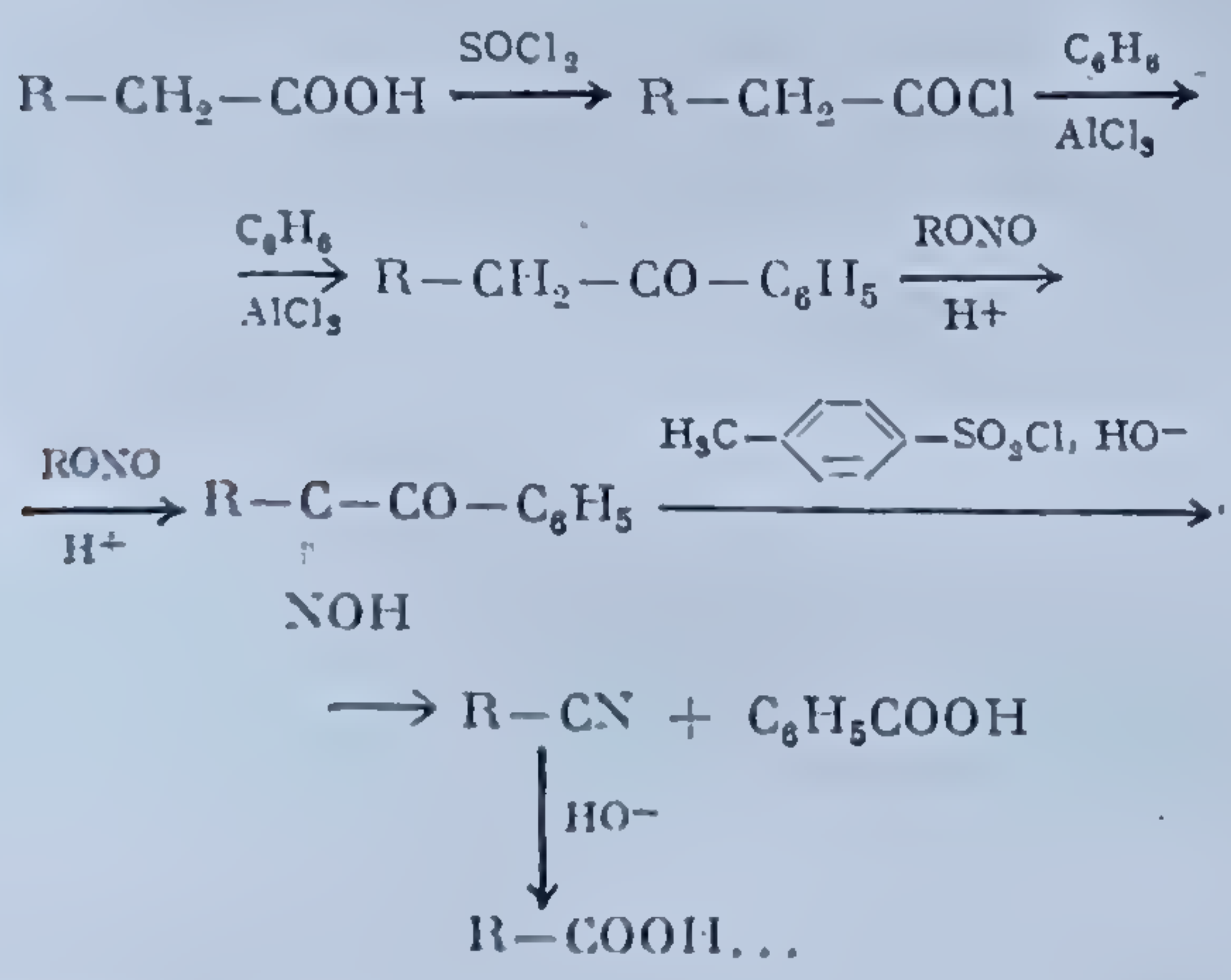
$$R-CH_2-COOCH_3+C_6H_5MgBr \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-CH_2-C(C_6H_5)_2OH \xrightarrow[-H_2O]{}$$

$$\xrightarrow[-H_2O]{} R-CH=C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{\text{oxidare}} R-COOH + O=C(C_6H_5)_2$$

Această degradare este deosebit de utilă în identificarea analitică a acizilor carboxilici.

2. Degradarea care transformă un acid în omologul său inferior după Darzens, Mentzer și Dauben este un procedeu interesant, care se poate aplica pas cu pas în degradarea catenei unui acid alifatic :



$$R-CH_2-COOH \xrightarrow{SOCl_2} R-CH_2-COCl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6}$$

$$\xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} R-CH_2-CO-C_6H_5 \xrightarrow[H^+]{RONO}$$

$$\xrightarrow[H^+]{RONO} \underset{\substack{\| \\ NOH}}{R-C}-CO-C_6H_5 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-CN + C_6H_5COOH$$

$$R-CN \xrightarrow{HO^-} R-COOH\ldots$$

Randamentul global al trecerii unui acid în omologul său inferior se situează între 50 și 70% ; atomul de carbon al grupei carboxil din acidul inițial se regăsește în grupa carboxil a acidului benzoic.

3. Degradarea constînd din următoarea suită de reacții (după Popjak) conduce la transformarea unui acid într-un alt acid cu doi atomi de carbon mai puțin în moleculă :

$$R-CH_2-CH_2-COOH \xrightarrow{Br_2(\text{P roșu})}$$

$$\to R-CH_2-CHBr-COOH \xrightarrow{C_5H_5N} R-CH=CH-COOH\to$$

$$\xrightarrow{\text{alcalii}} R-COOH+CH_3COOH$$

F. Degradarea *acizilor la compuși carbonilici*

1. Degradarea după Meystre, Miescher, Wettstein constă în transformarea unui acid într-un compus carbonilic cu eliminarea unui fragment de trei atomi de carbon din catena acidului (sub formă de difenilacroleină) prin următoarea secvență de reacții :

$$RR'CH-CH_2-CH_2-COOCH_3 \xrightarrow[2)\ -H_2O]{1)\ C_6H_5MgBr}$$

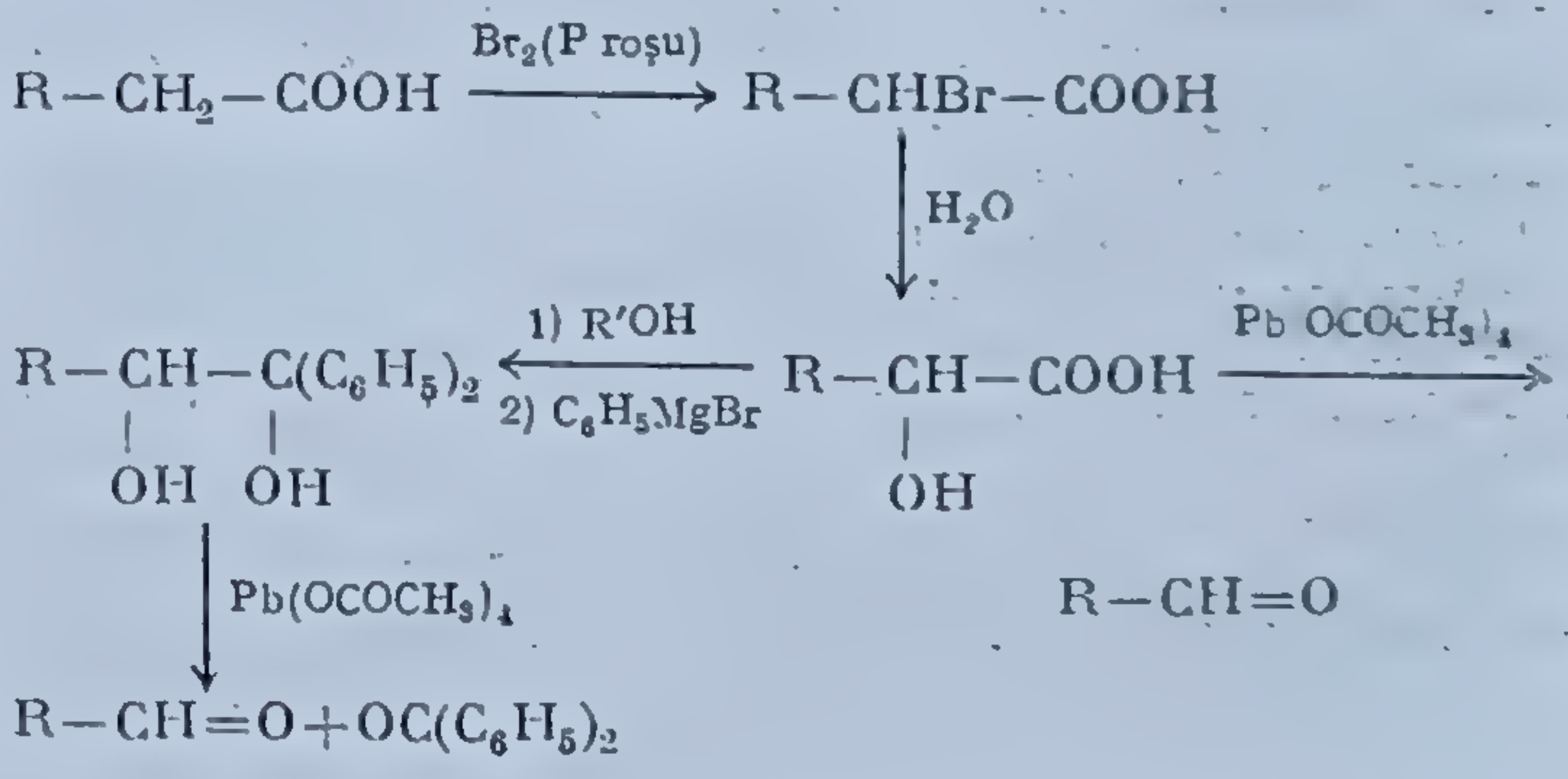
$$\longrightarrow RR'CH-CH_2-CH=C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{\text{bromsuccinimidă}}$$

$$\xrightarrow{\text{bromsuccinimidă}} RR'CH-CHBr-CH=C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{C_5H_5N}$$

$$\xrightarrow{C_5H_5N} RR'C=CH-CH=C(C_6H_5)_2 \xrightarrow{\text{acid cromic}}$$

$$\xrightarrow{\text{acid cromic}} RR'C=O+O=CH-CH=C(C_6H_5)_2$$

2. Degradarea constînd din următoarea secvență de reacții transformă un acid alifatic într-o aldehidă avînd un atom de carbon mai puțin în moleculă (ori o cetonă, dacă acidul este ramificat în poziția α) :



$$R-CH_2-COOH \xrightarrow{Br_2(\text{P roșu})} R-CHBr-COOH$$

$$R-CHBr-COOH \xrightarrow{H_2O} \underset{\substack{| \\ OH}}{R-CH}-COOH$$

$$\underset{\substack{| \\ OH}}{R-CH}-COOH \xrightarrow{Pb(OCOCH_3)_4} R-CH=O$$

$$\underset{\substack{| \\ OH}}{R-CH}-COOH \xrightarrow[2)\ C_6H_5MgBr]{1)\ R'OH} \underset{\substack{| \\ OH}}{R-CH}-\underset{\substack{| \\ OH}}{C(C_6H_5)_2}$$

$$\underset{\substack{| \\ OH}}{R-CH}-\underset{\substack{| \\ OH}}{C(C_6H_5)_2} \xrightarrow{Pb(OCOCH_3)_4} R-CH=O+OC(C_6H_5)_2$$

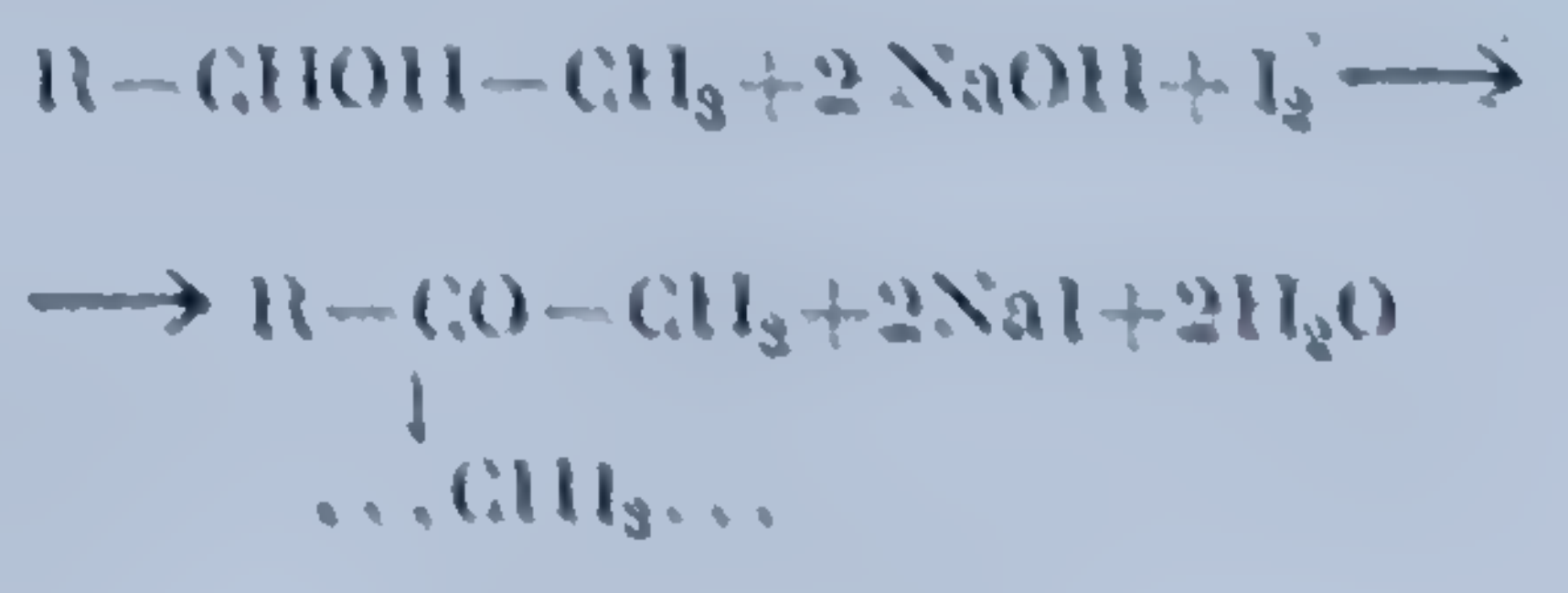
**II. Degradarea compușilor carbonilici**

A. *Reacția haloformă* este aplicabilă scindării cetonelor conținînd grupe $CH_3CO$. Reacția constă în tratarea compusului carbonilic cu iod în soluție de hidroxid de sodiu. Se formează acidul omolog inferior cetonei și iodoform, care precipită din soluție. Se poate folosi în degradare și hipobromit de sodiu, cu formare de bromoform :

$$R-CO-CH_3 + 4\ NaOH + 3\ I_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-COONa + CHI_3\downarrow + 3\ NaI + 3\ H_2O$$

Orice grupă care poate fi oxidată la o grupă acetil în condițiile de reacție este de asemenea scindată, de exemplu :



$$R-CHOH-CH_3+2\ NaOH+I_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-CO-CH_3+2NaI+2H_2O$$

$$R-CO-CH_3 \longrightarrow \ldots CHI_3\ldots$$

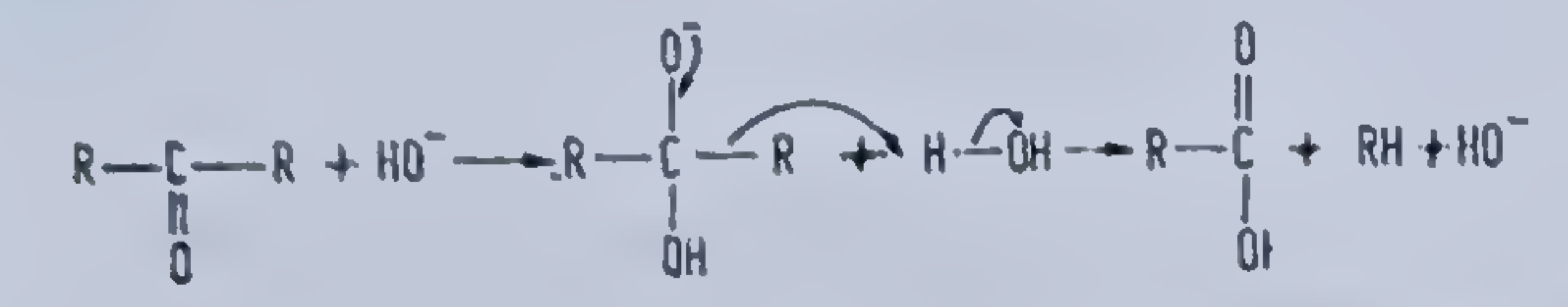
O altă degradare, care poate fi aplicată ca alternativă a reacției haloforme, constă în transformarea metilcetonei în monobromocetonă urmată de tratare cu piridină ; bromura de piridiniu obținută se hidrolizează cu hidroxid de sodiu alcoolic cu formarea unui acid carboxilic și bromură de metilpiridiniu :

$$R-CO-CH_3 \longrightarrow R-CO-CH_2Br \longrightarrow$$

$$\longrightarrow [R-CO-CH_2-\overset{+}{N}C_5H_5]\,Br^- \longrightarrow$$

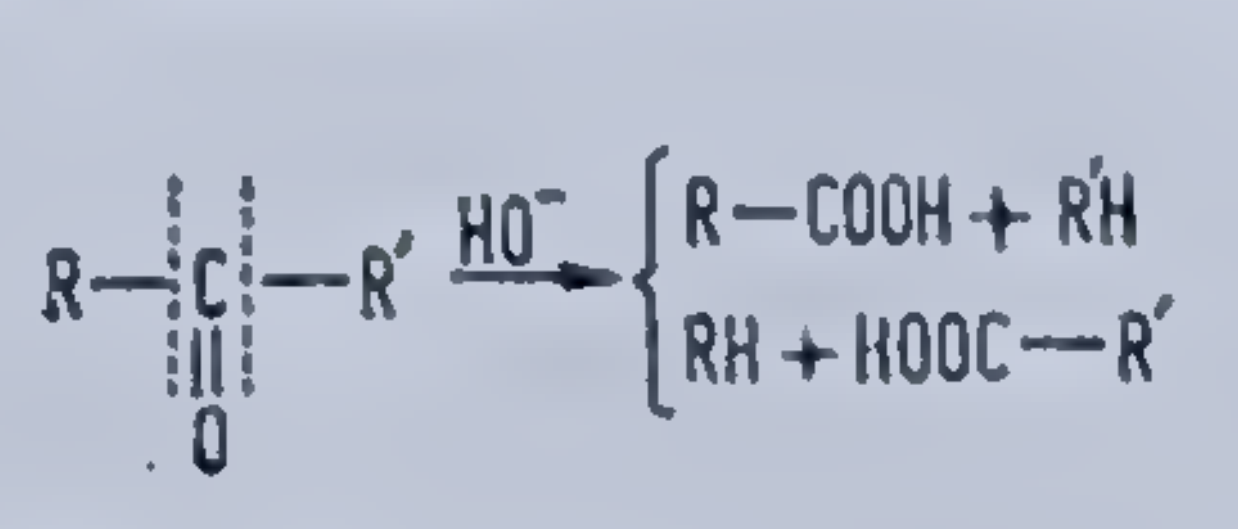
$$\longrightarrow R-COOH + [H_3C-\overset{+}{N}C_5H_5]\,Br^-$$

B. *Scindarea cetonelor prin topire alcalină* constă în ruperea catenei lîngă grupa carbonil cu formarea unui acid carboxilic și a unei hidrocarburi. Mecanismul reacției implică probabil atacul nucleofil al ionului hidroxil la gruparea carbonil, urmat de un transfer al carbanionului $R^-$ către un acceptor (în acest caz, o moleculă de apă) :



$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R + HO^- \longrightarrow R-\overset{O^-}{\underset{OH}{C}}-R + H-OH \longrightarrow R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{OH}{C}} + RH + HO^-$$

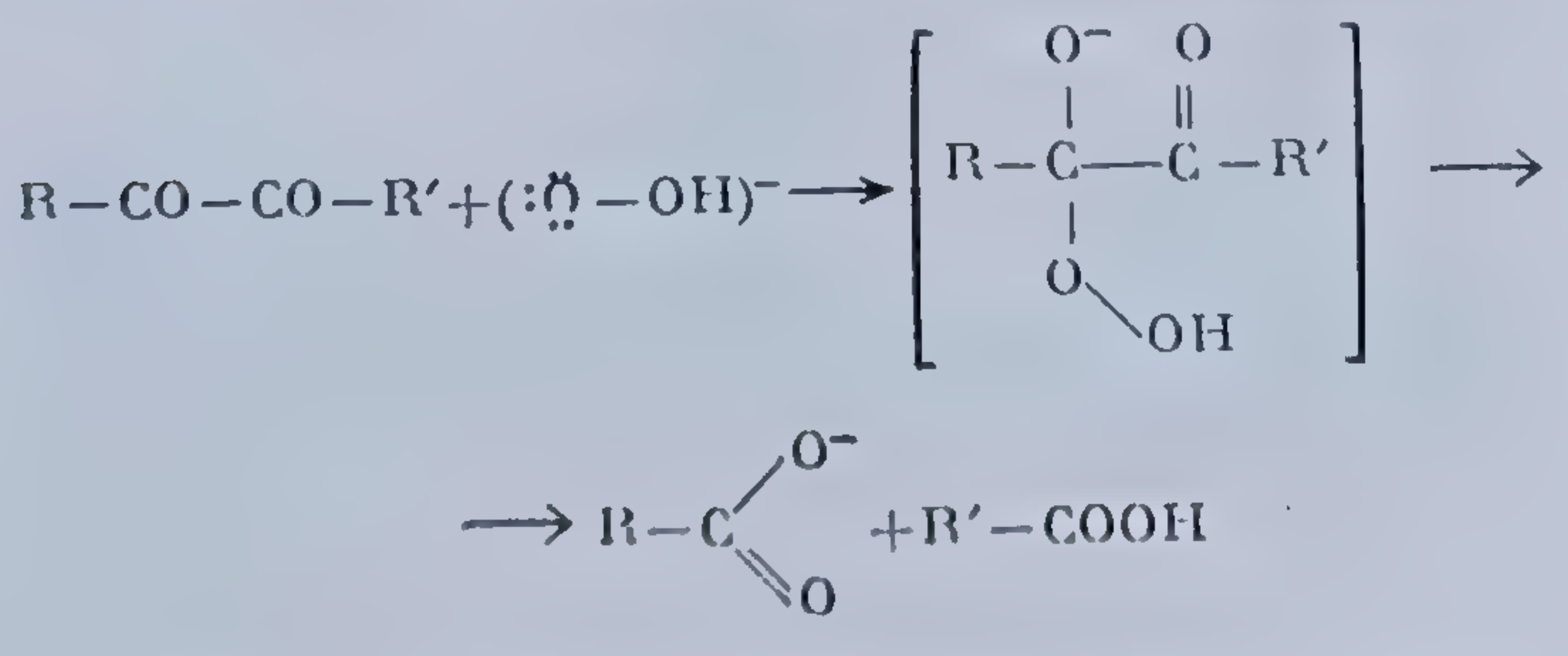
La cetonele nesimetrice scindarea se poate produce în două moduri, conducînd la un amestec de produși :



$$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R' \xrightarrow{HO^-} \begin{cases} R-COOH + R'H \\ RH + HOOC-R' \end{cases}$$

Locul de rupere preferențială a catenei este determinat de natura grupelor R și R′. La cetonele nesimetrice aliciclice (de exemplu, camfor), predomină scindarea legăturii grupei carbonil cu atomul de carbon din α, cel mai puțin substituit. La diarilcetonele nesimetrice, natura și poziția substituenților din grupele aril au o influență puternică asupra locului de scindare. Astfel, *p*-metilbenzofenona dă prin topire alcalină acid benzoic și acid *p*-toluic în proporția 1 : 1,4, în timp ce *o*-metilbenzofenona dă acid benzoic și acid *o*-toluic în proporția 1 : 0,2.

C. *Compușii α-dicarbonilici se scindează cu apă oxigenată* în mediu alcalin cu formare de acizi carboxilici ; o acțiune similară, blîndă și foarte specifică, o are acidul periodic :



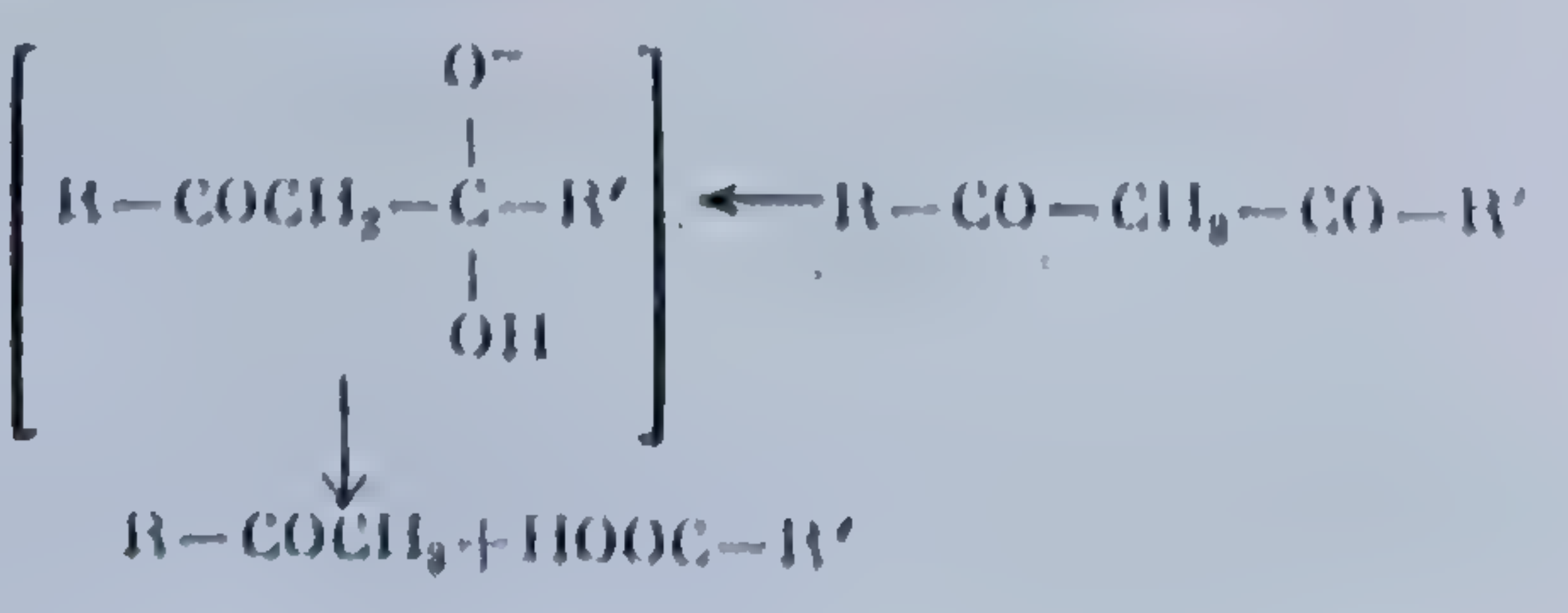
$$R-CO-CO-R' + (:\ddot{O}-OH)^- \longrightarrow \left[ R-\overset{O^-}{\underset{O-OH}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R' \right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-C\begin{matrix} O^- \\ O \end{matrix} + R'-COOH$$

$$R-CO-CO-R + HIO_4 + H_2O \longrightarrow 2RCOOH + HIO_3$$

Scindarea cu apă oxigenată în mediu alcalin a fost mult folosită în stabilirea structurii derivaților de tropolonă.

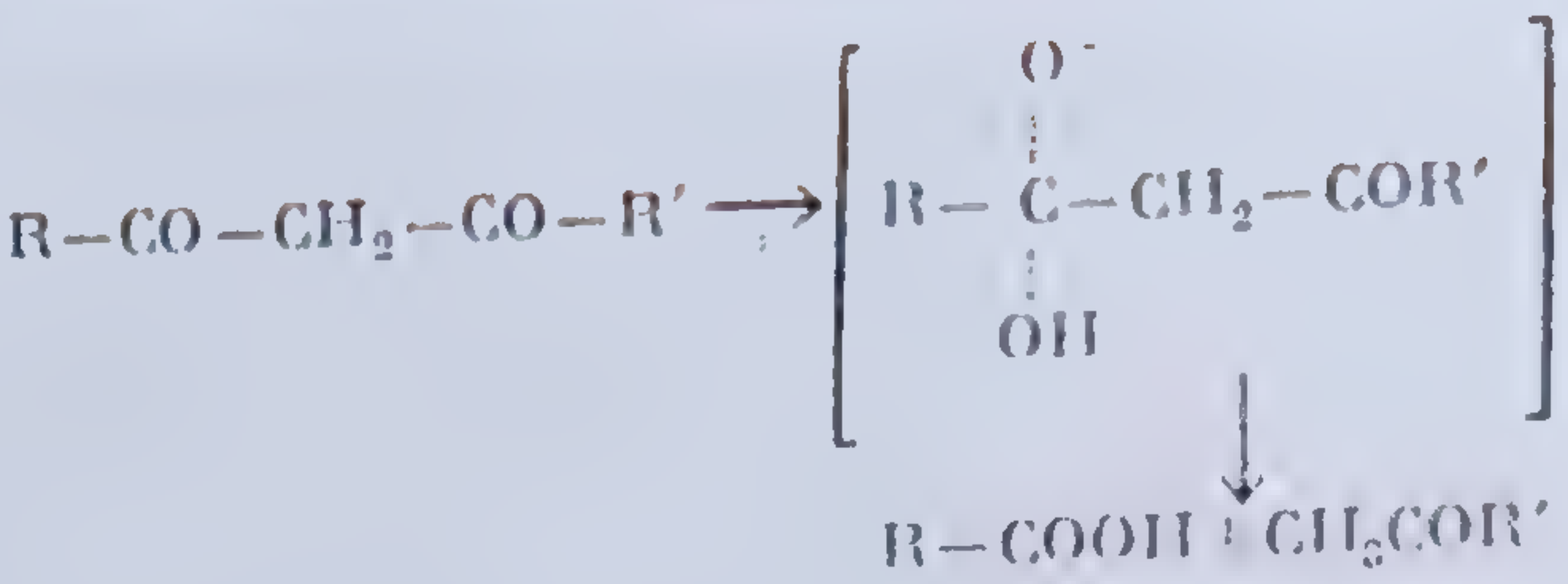
D. *Compușii β-dicarbonilici formează prin scindare alcalină* acizi carboxilici și cetone. Din β-dicetone nesimetrice se formează două serii de compuși ; acidul mai tare rezultă cu randament mai mare :



$$\left[ R-COCH_2-\overset{O^-}{\underset{OH}{C}}-R' \right] \longleftarrow R-CO-CH_2-CO-R'$$

$$\downarrow$$

$$R-COCH_3 + HOOC-R'$$



$$R-CO-CH_2-CO-R' \longrightarrow \left[ R-\overset{O^-}{\underset{OH}{C}}-CH_2-COR' \right]$$

$$\downarrow$$

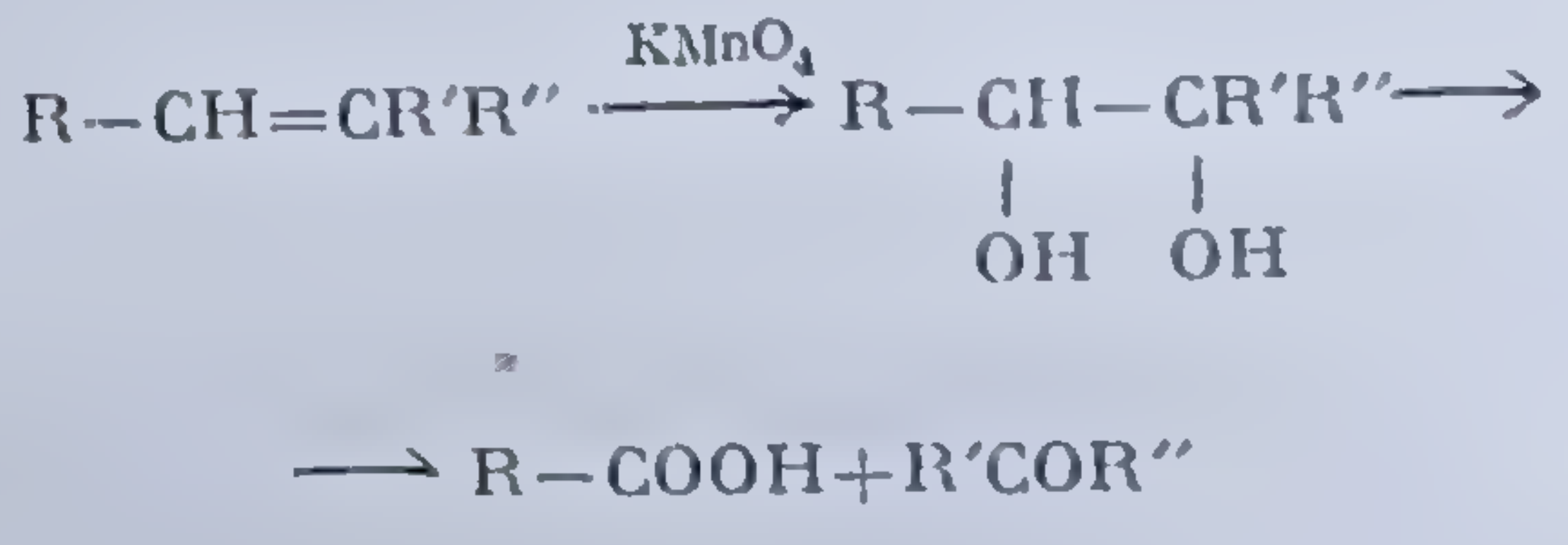
$$R-COOH + CH_3COR'$$

E. *Compușii α-tricarbonilici (de exemplu difeniltricetonă) se decarbonilează cu clorură de aluminiu, acetat cupric sau hidroxid de sodiu* cu eliminarea grupei carbonil centrale :

$$C_6H_5-CO-CO-CO-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-CO-CO-C_6H_5 + CO$$

**III. Scindarea legăturilor duble carbon-carbon** (v. și *Alchene*)

A. *Oxidarea cu permanganat de potasiu* se efectuează atît în mediu alcalin și neutru, cît și în mediu acid. Fiind suficient de solubil în acetonă și piridină anhidre, permanganatul de potasiu se poate folosi și în medii neapoase. În soluții diluate și la temperaturi joase (0...5°C), permanganatul de potasiu oxidează olefinele la 1,2-*cis*-dioli ; cu reactiv în exces, legătura dublă se rupe cu formare de acizi și/sau cetone :



$$R-CH=CR'R'' \xrightarrow{KMnO_4} R-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CR'R''} \longrightarrow$$

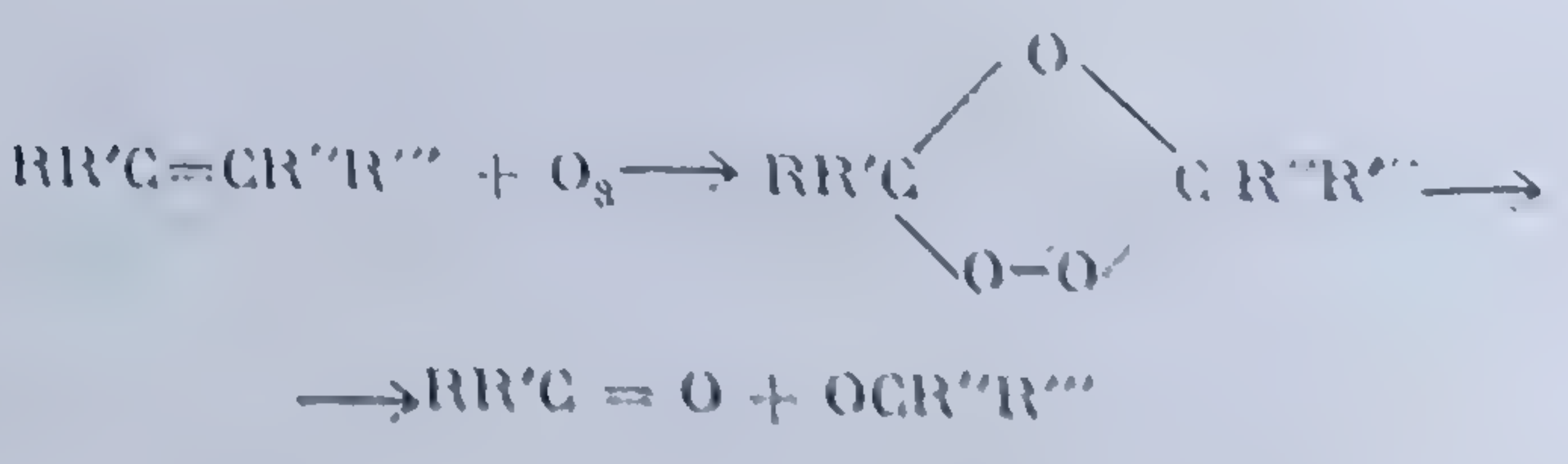
$$\longrightarrow R-COOH + R'COR''$$

Acest tip de degradare a fost mult folosit pentru stabilirea poziției nesaturării în compuși din clasa terpenilor (prima dovadă experimentală privind existența unei duble legături în camfen ; stabilirea structurii α-iononei).

B. *Oxidarea cu acid cromic* se efectuează în soluție apoasă ori în acid acetic ; din reacție rezultă cetone și/sau acizi carboxilici :

$$RR'C = CHR'' \xrightarrow{CrO_3} RR'C = O + R''-COOH$$

C. *Oxidarea cu ozon* (v. și *Ozonoliză*) este una dintre metodele cele mai bune pentru localizarea nesaturării într-o olefină. Produsul primar al reacției (ozonidă) formează la hidroliză ori reducere (zinc și acid acetic, sulfit acid de sodiu, clorură stanoasă, reducere catalitică) aldehide și/sau cetone :

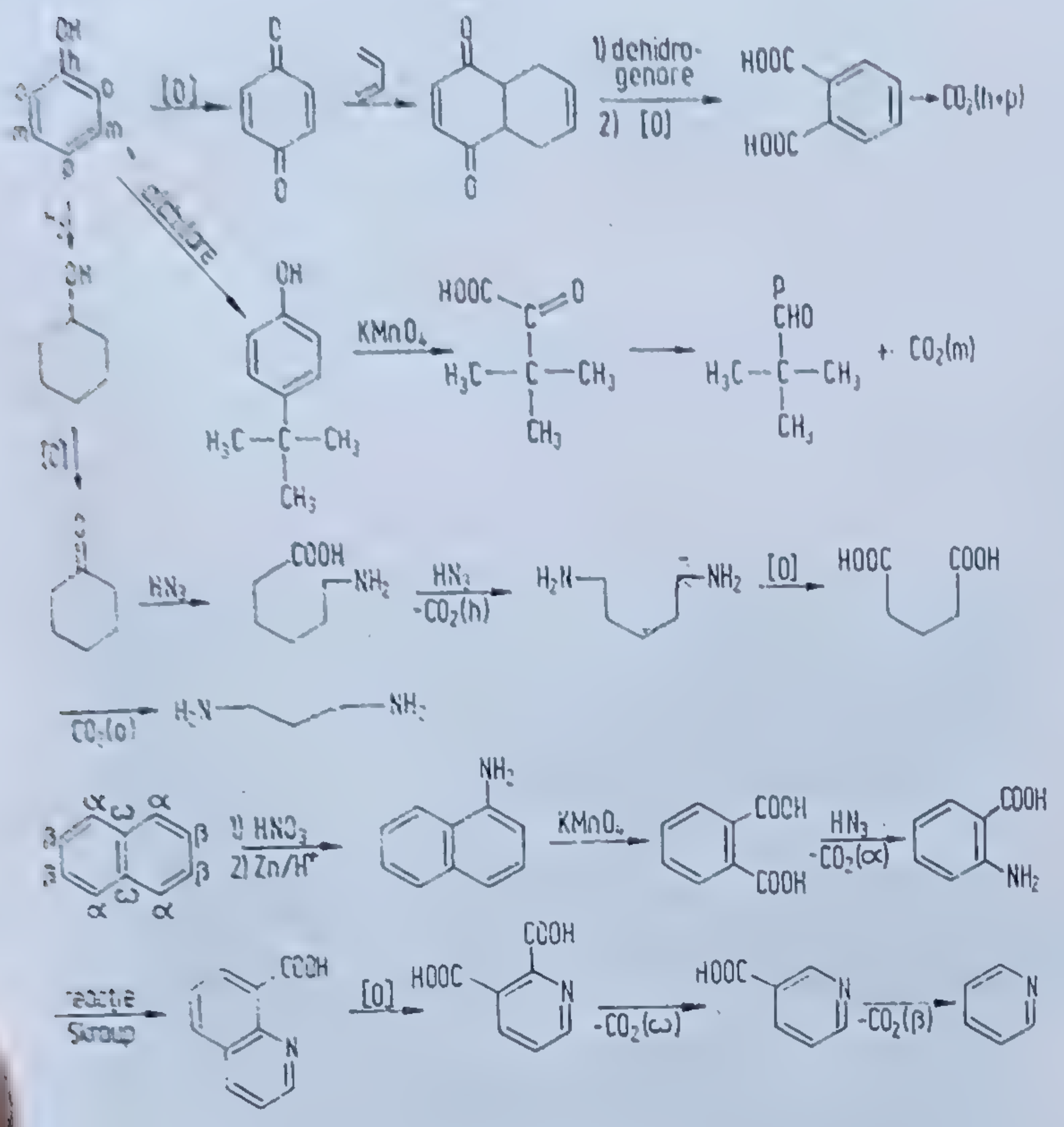


$$RR'C=CR''R''' + O_3 \longrightarrow RR'C\overset{O}{\underset{O-O}{\diamond}}CR''R''' \longrightarrow$$

$$\longrightarrow RR'C = O + OCR''R'''$$

Sînt sensibile la oxidare cu ozon și legăturile duble incluse în nuclee aromatice (benzen și omologi, naftalină, fenantren) ori în inele heterociclice (piridină și omologi, chinolină, indol, săruri de benzopiriliu).

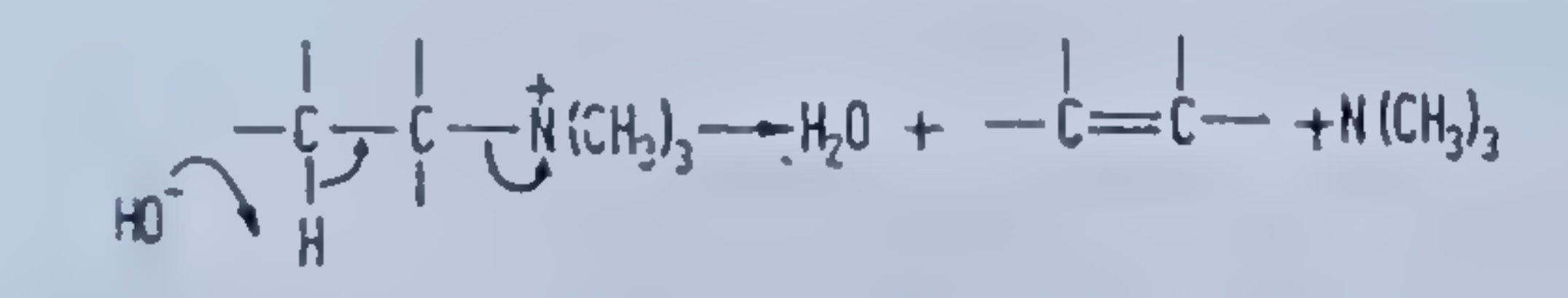
IV. **Degradarea compușilor aromatici** urmează în principal două căi : a) ruperea inelului aromatic prin metode oxidative și b) hidrogenarea inelului aromatic la compuși aliciclici, urmată de degradarea oxidativă a acestora. Pentru ilustrare, se prezintă cîteva scheme de degradare totală a fenolului și naftalinei:



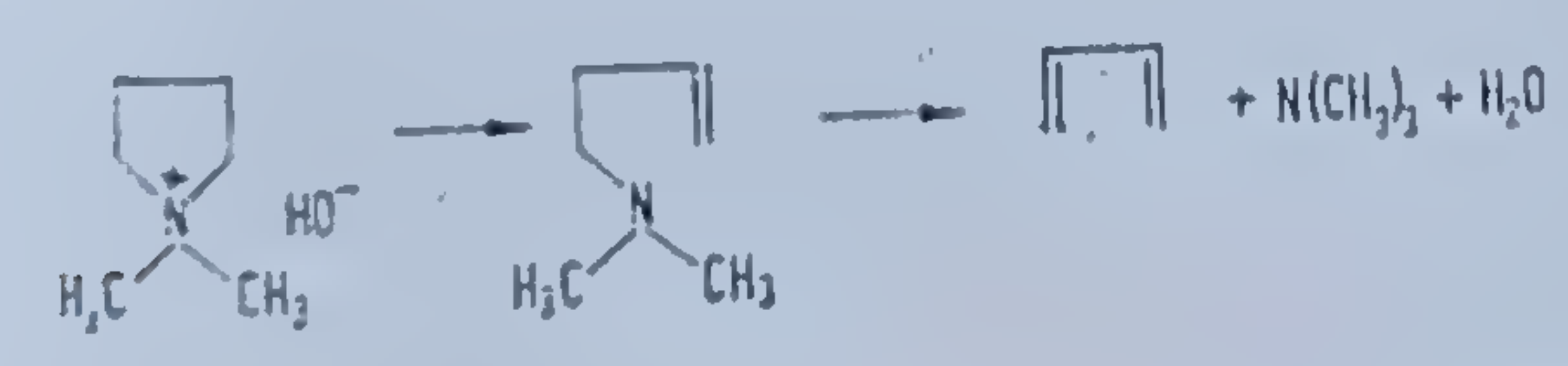
Reacțiile de degradare prezentate implică ruperea de legături simple sau duble carbon-carbon. Procedeele de degradare cu ruperea de legături simple carbon-heteroatom (N, O) sînt următoarele:

**V. Scindarea legăturilor simple carbon-azot**

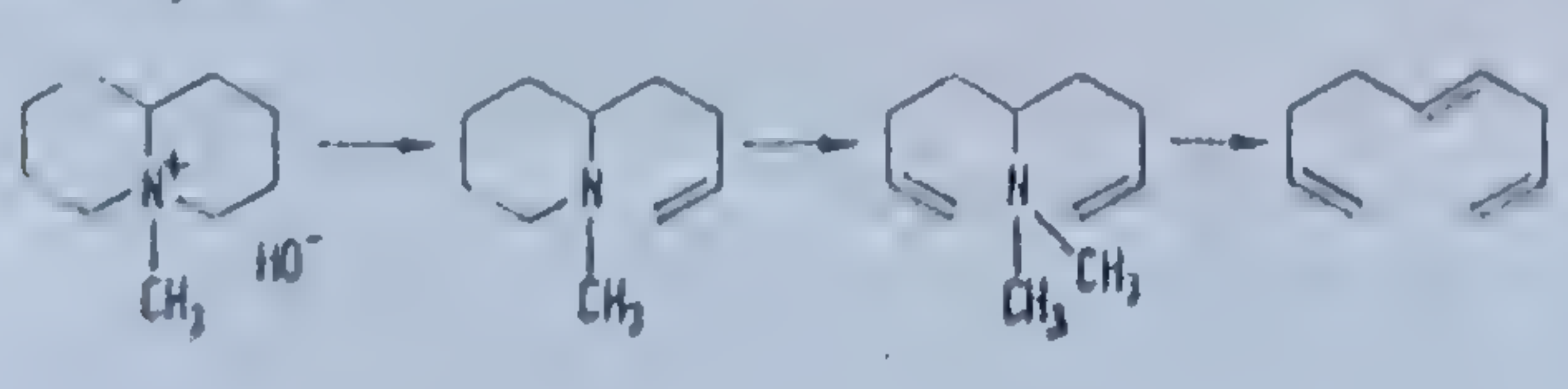
A. Degradarea *Hofmann a bazelor cuaternare de amoniu* constă în piroliza acestora cu formarea unei alchene și a unei amine terțiare (v. *Alchene*). Mecanismul reacției implică atacul unei baze (HO⁻) la un atom de hidrogen în poziția β față de azot, cu eliminare de apă și amină terțiară într-o singură etapă:



La degradarea aminelor ciclice rezultă în prima etapă o amină olefinică care se supune unei noi degradări cu formare de dienă:

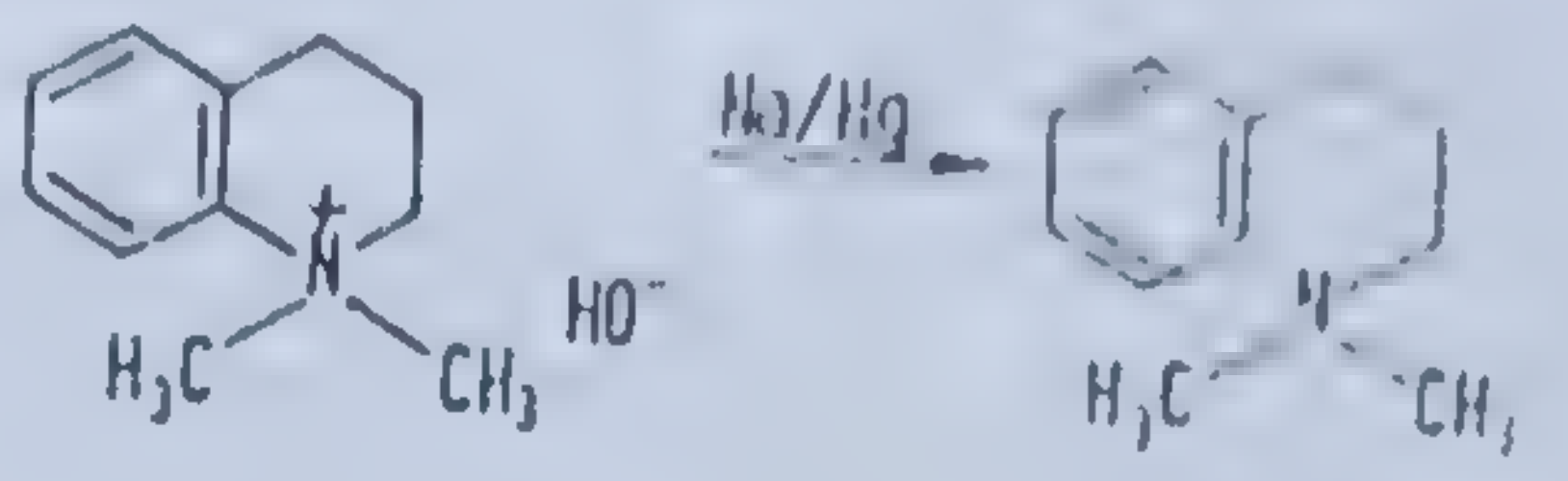


Pentru bazele cuaternare în care atomul de azot este inclus în două cicluri, sînt necesare trei etape de degradare Hofmann pentru ruperea tuturor legăturilor carbon-azot:

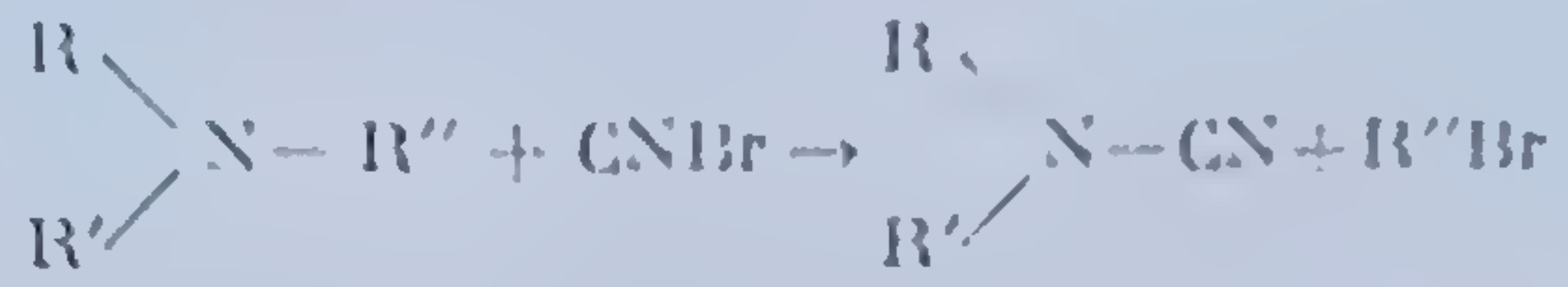


Degradarea Hofmann a fost mult folosită la determinarea structurii alcaloizilor.

B. *Degradarea Emde.* Unele amine ciclice care rezistă degradării Hofmann pot fi scindate cu amalgam de sodiu, sodiu/amoniac lichid ori catalitic

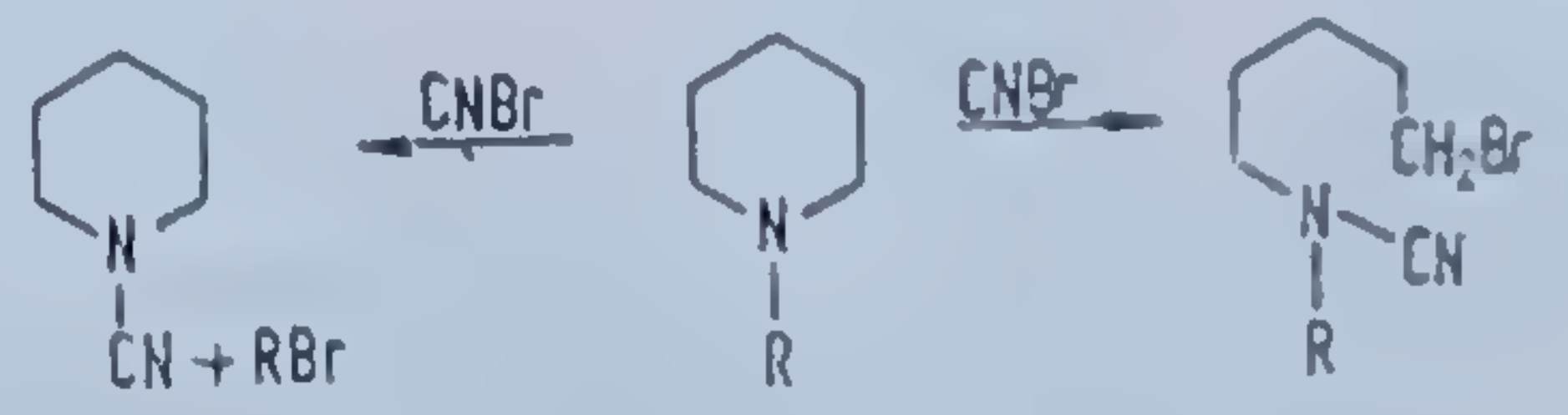


C. Reacția von Braun. La tratare cu bromcian, aminele terțiare formează un derivat bromurat și o cianamidă disubstituită



$$\begin{matrix} R \diagdown & & & R \diagdown & \\ & N-R'' + CNBr \rightarrow & & & N-CN + R''Br \\ R' \diagup & & & R' \diagup & \end{matrix}$$

Pentru radicali alchil diferiți în amina terțiară, rezultă trei cianamide (de obicei cu formare preponderentă a uneia dintre ele). Dacă atomul de azot este inclus într-un ciclu, bromura și cianamida pot fi produși distincți ori părți ale aceleiași molecule:



VI. **Scindarea legăturilor simple carbon-oxigen.** Legătura carbon-oxigen din eteri se poate scinda în mediu acid sau bazic. Acidul iodhidric, cu sau fără adaos de fosfor roșu, este un reactiv clasic pentru demetilarea ori deetilarea eterilor:

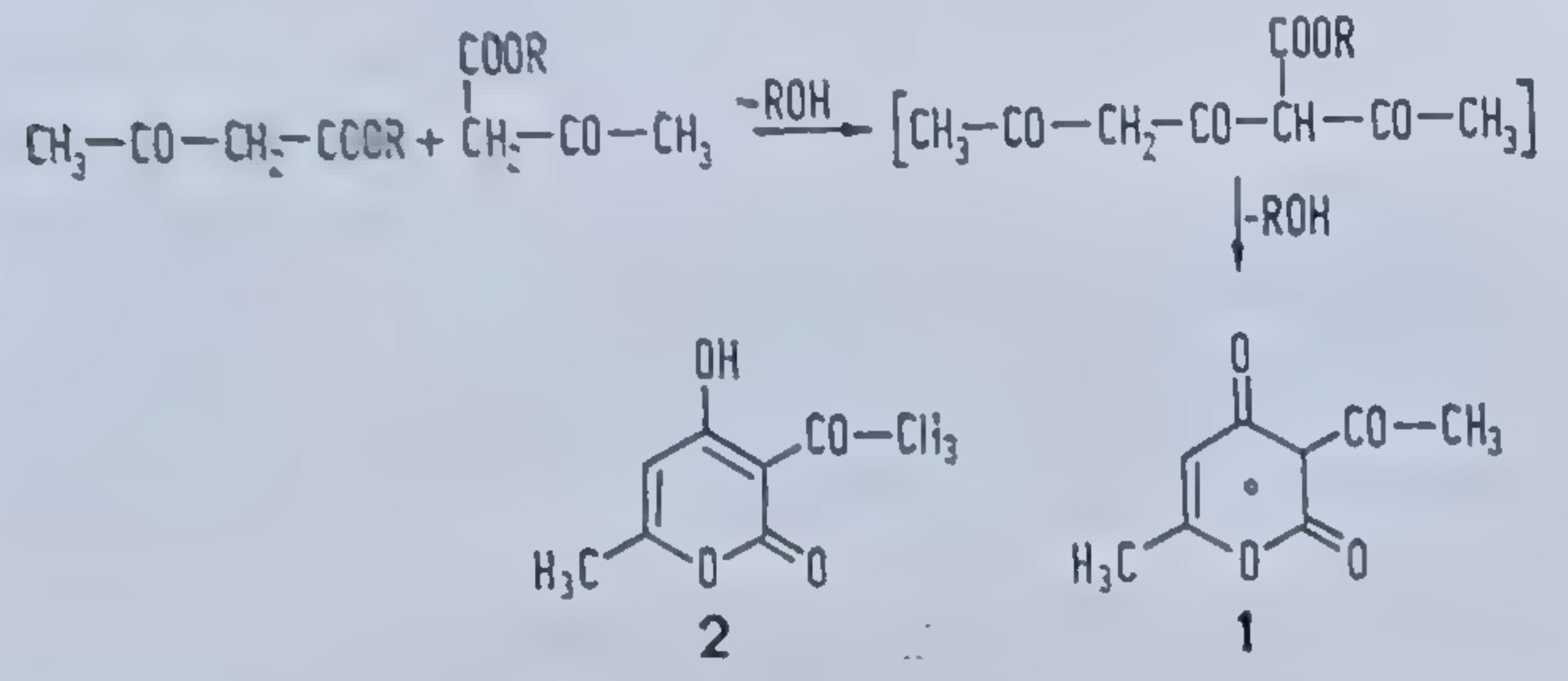
$$R-O-CH_3 + HJ \longrightarrow R-OH + CH_3J$$

Această reacție are aplicații importante în sinteza flavonelor, flavonolilor care necesită protejarea grupelor hidroxil fenolice prin metilare; în etapa finală a sintezei, aceste grupe metil sînt scindate prin încălzire cu acid iodhidric. În același scop se pot folosi acidul bromhidric, clorura de aluminiu sau clorhidratul de piridină. Pentru degradarea polizaharidelor (în scopul identificării monozaharidelor componente, a secvenței acestora, precum și a poziției și configurației legăturilor glicozidice) și degradarea polipeptidelor și proteinelor (în scopul stabilirii structurii primare a acestora) v. *Polizaharide*, *Proteine*.

**DEGRESARE,** operație de îndepărtare a substanțelor grase, larg utilizată în industrie. În metalurgie **d.** se poate face mecanic, chimic sau electro-chimic. **D.** mecanică a pieselor metalice se efectuează prin sablare sau frecare cu peria de sîrmă. **D.** chimică a metalelor se face prin spălare cu solvenți organici sau soluții alcaline. Printre solvenții organici, cei mai des folosiți se numără fracții hidrocarbonate de la distilarea petrolului, compuși clorurați (tricloretină, metilcloroform, tetracloretan etc.), acetonă. Soluțiile alcaline folosite la **d.** sînt soluții de hidroxid de sodiu cu adaus de emulgatori (silicat de sodiu, acizi grași, dextrină etc.). Pentru metalele care reacționează cu hidroxidul de sodiu se utilizează soluții de săruri alcaline (fosfați, carbonați, cianuri). În procedeul electrochimic piesele metalice sînt legate la catod și imersate și într-o baie electrolitică cu soluție alcalină. În industria alimentară **d.** se folosește la îndepărtarea grăsimii din oase. Procesul de **d.** are loc la fierberea oaselor în autoclave. **D.** oaselor în scopuri industriale se face și prin extracție cu solvenți (benzine, compuși clorurați). **D.** pieilor în vederea tăbăcirii se face mecanic (stoarcere) și chimic (extracție cu solvenți).

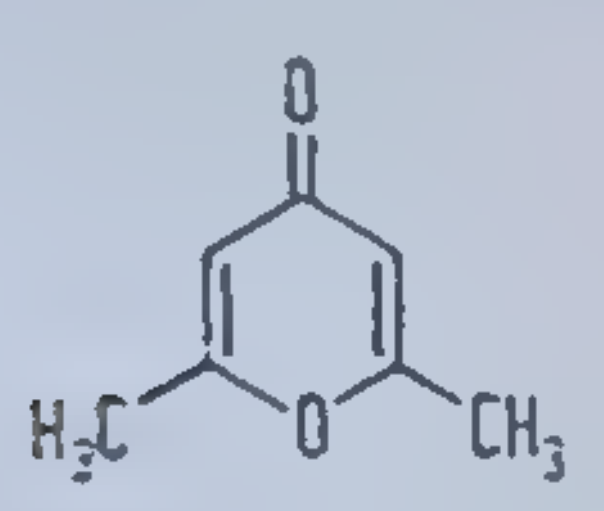
**DEHIDRO**, prefix întrebuinţat pentru a descrie un proces sau o structură rezultată în mod formal prin îndepărtarea a doi atomi de hidrogen sau a unui atom de hidrogen şi a unui alt atom sau grupări de atomi dintr-o hidrocarbură sau compus cu funcţii mono- şi divalente. Atomii care se îndepărtează ocupă poziţii reciproce 1,1 ; 1,2 ; 1,3 etc. Exemple de utilizare a prefixului **d.** : dehidrogenare, dehidrohalogenare, dehidroxilare, dehidrometoxilare, dehidrosulfurare, dehidrociclizare, dehidrocianare, dehidrobenzen, dehidrocolesterol, dehidrocortizonă, dehidrogenază.

**DEHIDROACETIC, ACID ~**, $C_8H_8O_4$, **1.** Se obţine prin autocondensarea esterului acetilacetic ce are loc prin distilarea acestuia la presiunea normală în prezenţa urmelor de baze :

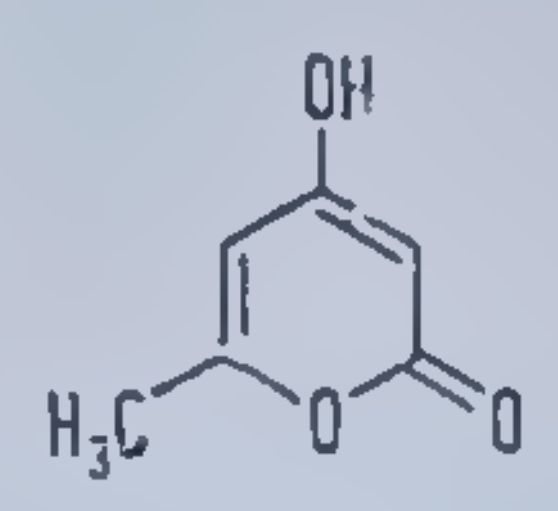


$$CH_3-CO-CH_2-COOR+\overset{COOR}{\overset{|}{C}H_2}-CO-CH_3\xrightarrow{-ROH}[CH_3-CO-CH_2-CO-\overset{COOR}{\overset{|}{C}H}-CO-CH_3]$$

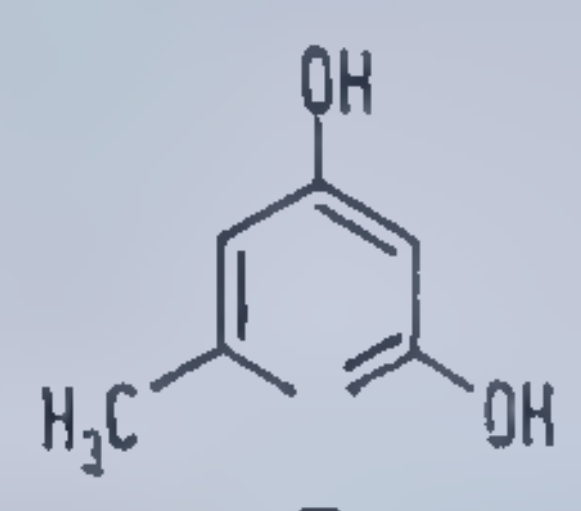
Prin studii spectrale s-a dovedit că în soluţie structura acidului dehidroacetic corespunde tautomerului **2**. Tratat cu hidroxid de bariu şi apoi cu acizi, formează 2,6-dimetil-γ-pirona **3**. În prezenţa acidului sulfuric se transformă în lactona triacetică **4**, iar cu baze tari în orcinol, **5**. Acidul dehidroacetic are proprietăţi fungicide.



3

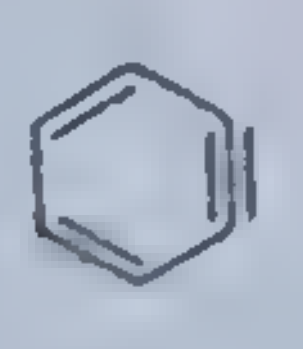


4

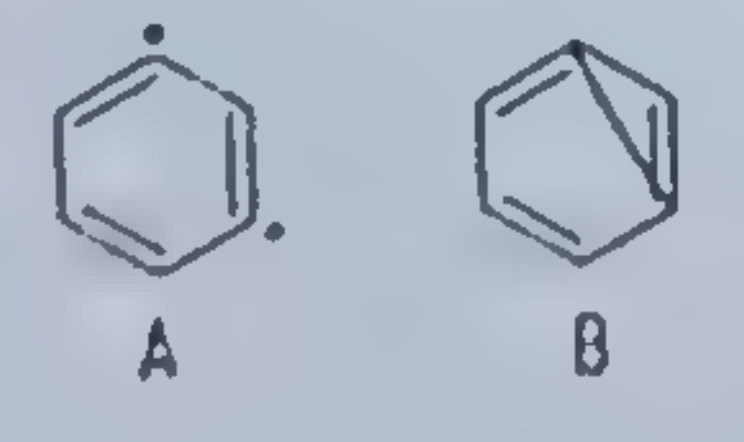


5

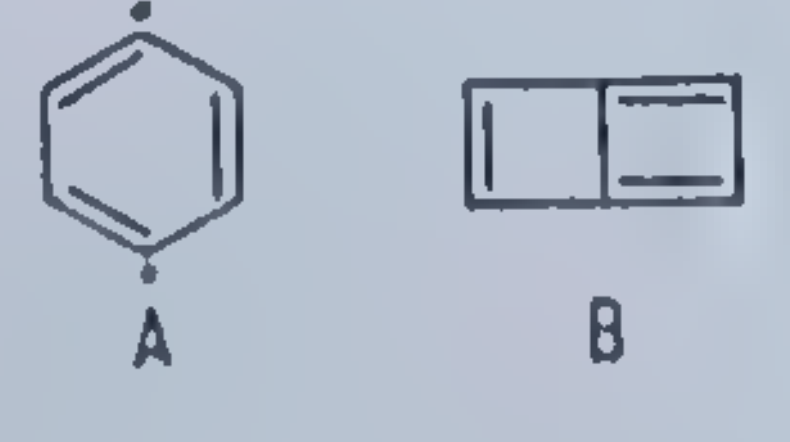
**DEHIDROBENZEN**, $C_6H_4$. Rezultă în mod formal prin îndepărtarea a doi atomi de hidrogen din benzen. În cazul în care cei doi atomi de hidrogen sînt vicinali (poziţia 1, 2), rezultă **1,2-d.** sau *o*-benzinul **1** ; dacă cei doi atomi de hidrogen îndepărtaţi au fost din poziţiile 1, 3, rezultă **1,3-d.** sau *m*-benzinul **2** ; în cazul în care se îndepărtează hidrogenii din poziţiile 1,4, rezultă **1,4-d.** sau *p*-benzinul **3.** Nomenclatura preferată de Chemical Abstracts pentru *o*-benzin este de 1,3-ciclohexadien-5-ină.



1

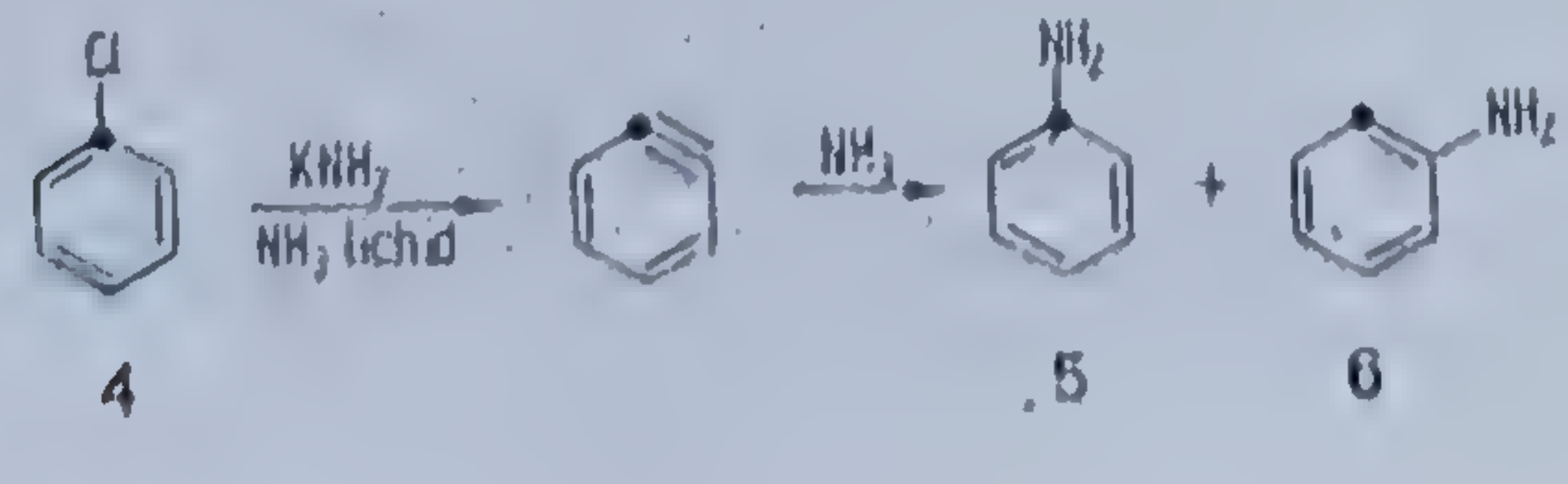


2

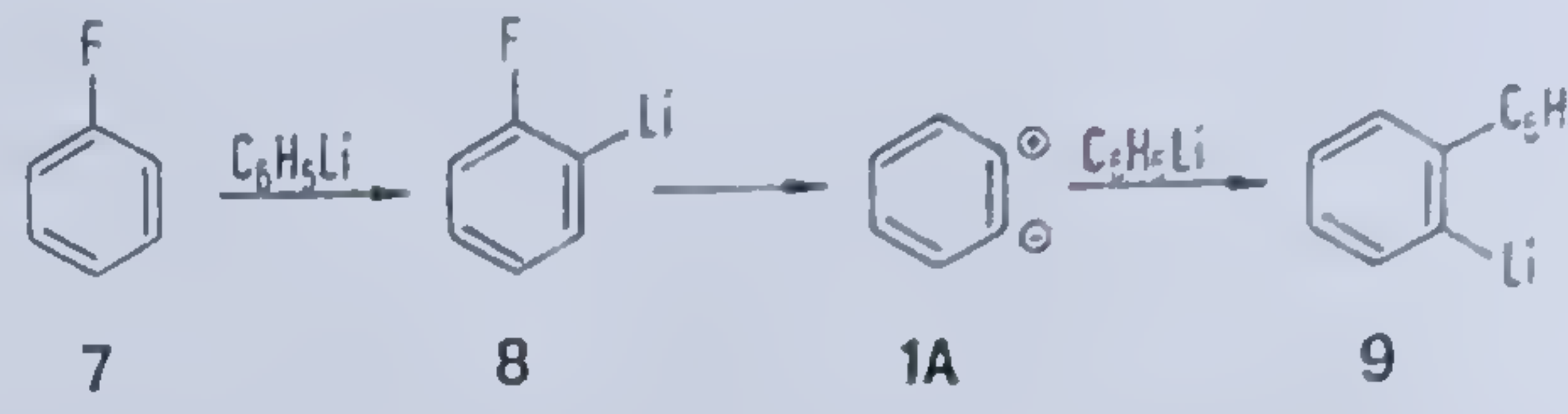


3

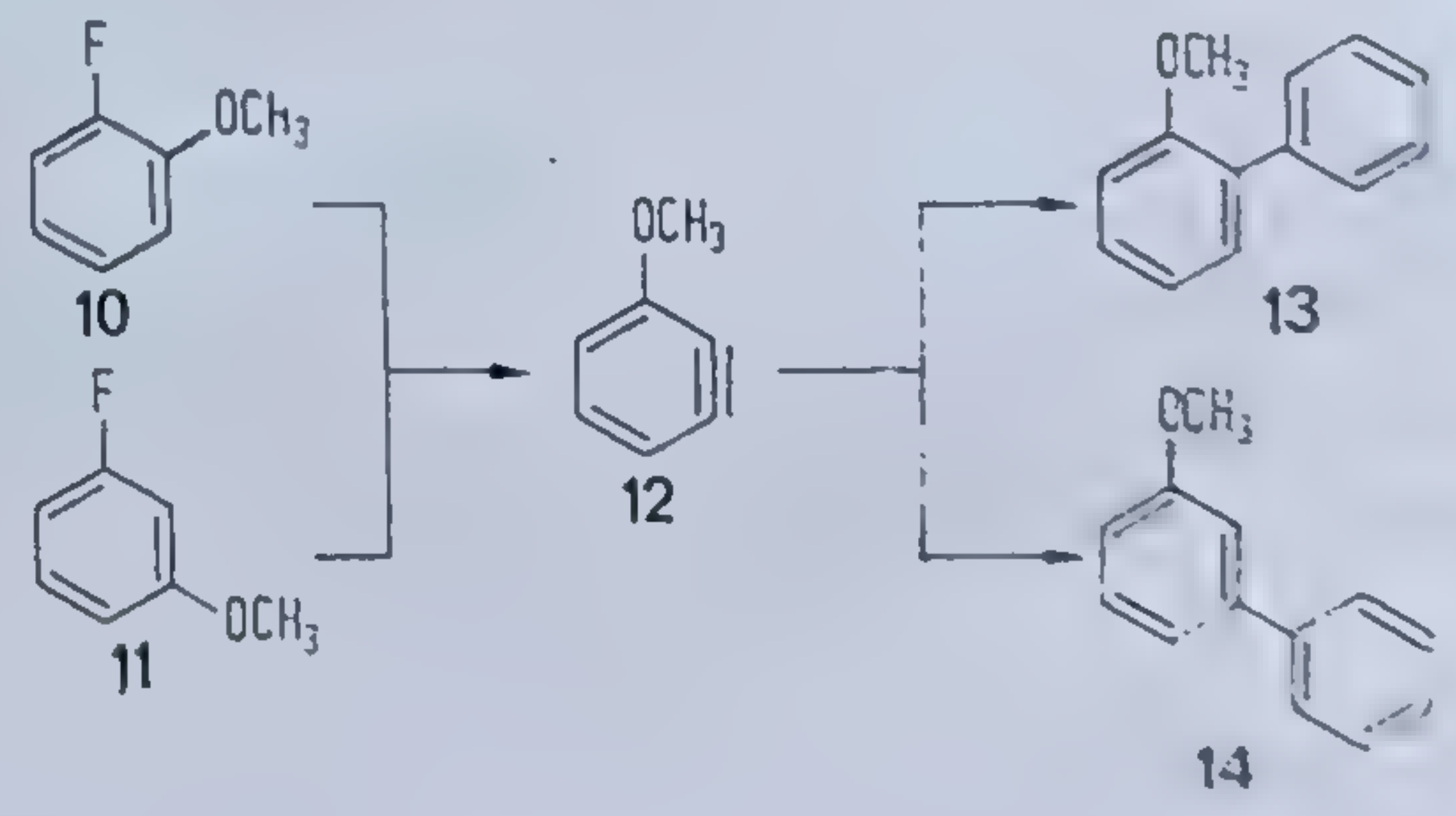
**Istoric.** J. D. Roberts în 1953, dovedeşte, folosind compuşi marcaţi cu $^{14}C$, că în reacţia de substituţie a halogenului din clorbenzen cu ionul amidură rezultă produsul normal de substituţie **5**, alături de produsul de *cine* substituţie **6.** Aceste rezultate constituie primul argument experimental în favoarea apariţiei ca intermediar a 1,2-d.



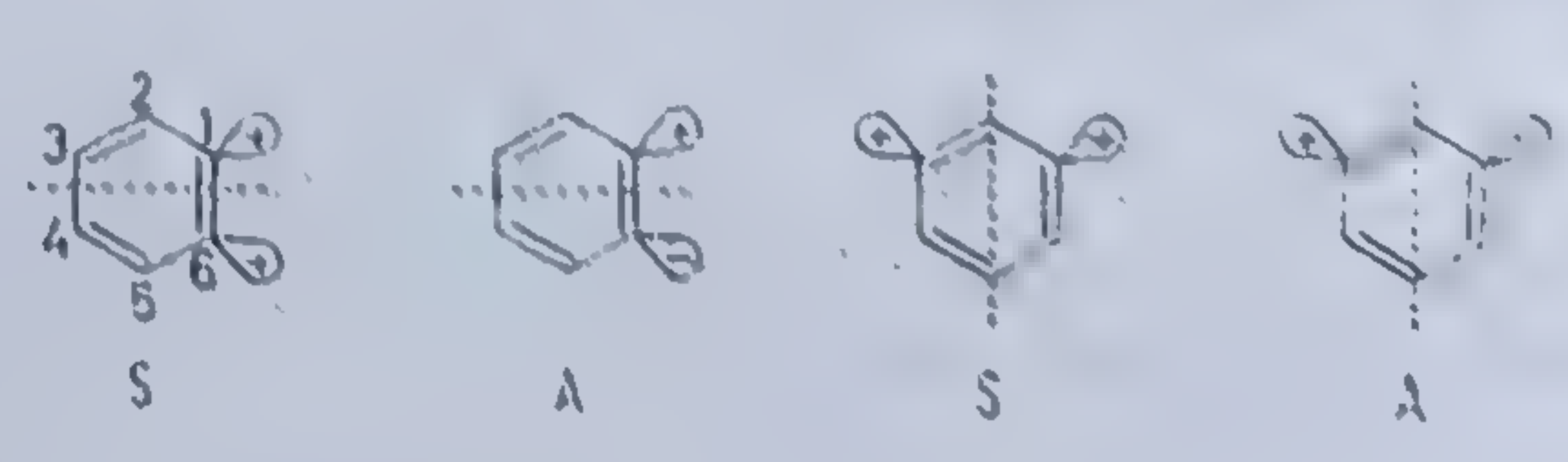
Intermediarii dehidroaromatici au fost propuşi *ad hoc* încă din 1902 de către Stoerner şi Kahlert, dar propunerea lor a trecut neobservată. În 1942 Georg Wittig, a fost primul chimist care a avansat ipoteza benzinului (deşi într-o formă primitivă) pe baza rezultatelor obţinute în reacţia dintre fenil-litiu şi clorbenzen. Formarea în această reacţie a compusului de litiu al bifenilului **9** a fost interpretată ca o adiţie a compusului organo-litiu la intermediarul **1A.**



Wittig a considerat că intermediarul dehidrobenzenic este polarizat permanent, aşa cum este prezentat în structura **1A**, fiind categoric împotriva unei structuri simetrice (neutre) de tipul celei cu triplă legătură care este prezentată în structura **1.** Toţi aceşti compuşi au *o viaţă scurtă şi sînt extrem de reactivi.* Dintre izomerii **d.**, *o*-benzinul este în prezent cel mai bine caracterizat atît prin date spectroscopice, cît şi în ceea ce priveşte proprietăţile chimice. Ulterior s-au acumulat un mare număr de fapte care demonstrează că multe reacţii de substituţie nucleofilă în seria compuşilor aromatici şi heterociclici decurg prin intermediari arinici. Arinele sînt derivaţi dehidroaromatici sau dehidroheteroaromatici. R. Huisgen (1954) aduce noi dovezi în favoarea formării intermediare de **1,2-d.** Faptul că în reacţia 2- şi 3-fluoroanisolului cu fenillitiu rezultă 2- şi, respectiv, 3-metoxi-bifenil, a fost interpretat ca o dovadă pentru faptul că reacţia decurge prin intermediarul de tip **1,2-d. 12.**

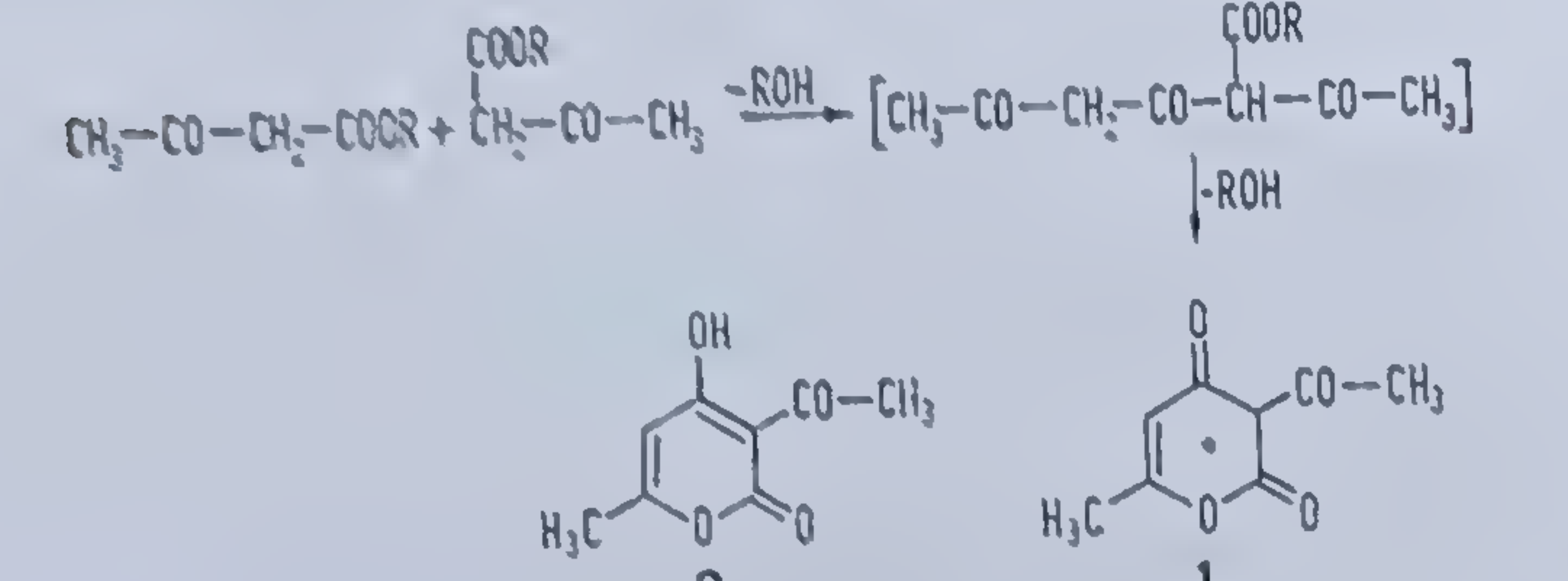


**Structura electronică, geometrică şi date spectrale.** Din punct de vedere electronic **d.** prezintă particularităţi structurale excepţionale. Astfel, 1,2-d. prezintă o legătură slabă uşor polarizabilă rezultată din acoperirea a doi orbitali adiacenţi. Interacţiunea în fază între aceşti doi orbitali $Sp^2$ duce la nivelul ocupat S, în timp ce din interacţiunea în opoziţie de fază rezultă orbitalul de antilegătură A. Orbitalul S este orbitalul de frontieră ocupat, orbitalul A fiind orbitalul de frontieră neocupat. Numeroase calcule teoretice, inclusiv de nivele sofisticate, susţin această schemă electronică, şi deci se poate afirma că benzinul este singlet în starea fundamentală. Molecula benzinului are o legătură scurtă $C_1-C_2$ de tip acetilenic cu o deschidere a unghiurilor 123 şi 612 mai mare de 120°. În 1973, Chapman aduce primele dovezi fizice în favoarea



**DEHIDRO**, prefix întrebuințat pentru a descrie un proces sau o structură rezultată în mod formal prin îndepărtarea a doi atomi de hidrogen sau a unui atom de hidrogen şi a unui alt atom sau grupări de atomi dintr-o hidrocarbură sau compus cu funcții mono- şi divalente. Atomii care se îndepărtează ocupă poziții reciproce 1,1 ; 1,2 ; 1,3 etc. Exemple de utilizare a prefixului **d.** : dehidrogenare, dehidrohalogenare, dehidroxilare, dehidrometoxilare, dehidrosulfurare, dehidrociclizare, dehidrocianare, dehidrobenzen, dehidrocolesterol, dehidrocortizonă, dehidrogenază.

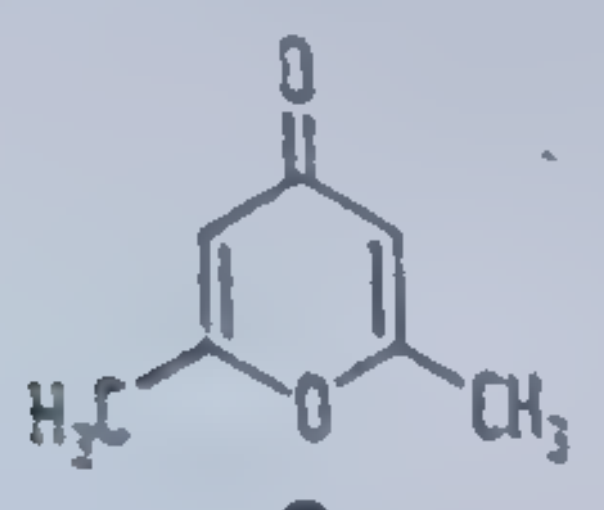
**DEHIDROACETIC, ACID ~**, $C_8H_8O_4$, **1**. Se obține prin autocondensarea esterului acetilacetic ce are loc prin distilarea acestuia la presiunea normală în prezența urmelor de baze :



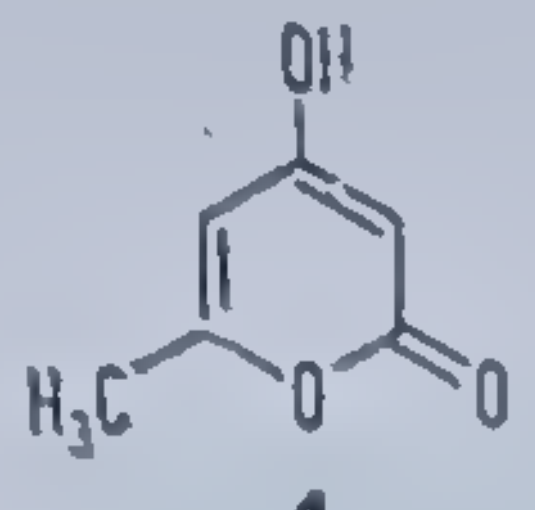
$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}COOR + \overset{COOR}{\overset{|}{C}H_2}{-}CO{-}CH_3 \xrightarrow{-ROH} [CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}\overset{COOR}{\overset{|}{C}H}{-}CO{-}CH_3] \xrightarrow{-ROH}$$

2 1

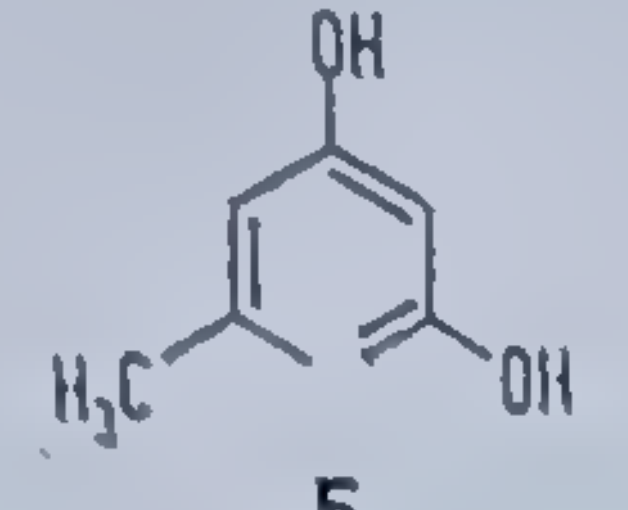
Prin studii spectrale s-a dovedit că în soluție structura acidului dehidroacetic corespunde tautomerului **2**. Tratat cu hidroxid de bariu şi apoi cu acizi, formează 2,6-dimetil-γ-pirona **3**. În prezența acidului sulfuric se transformă în lactona triacetică **4**, iar cu baze tari în orcinol, **5**. Acidul dehidroacetic are proprietăți fungicide.



3

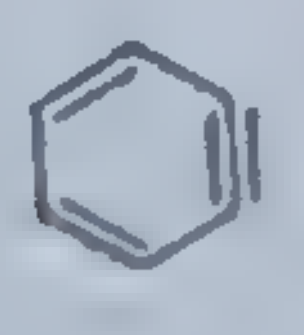


4

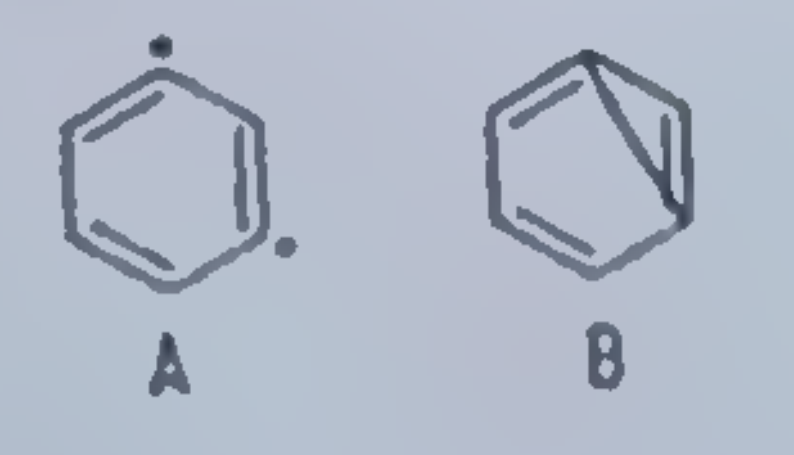


5

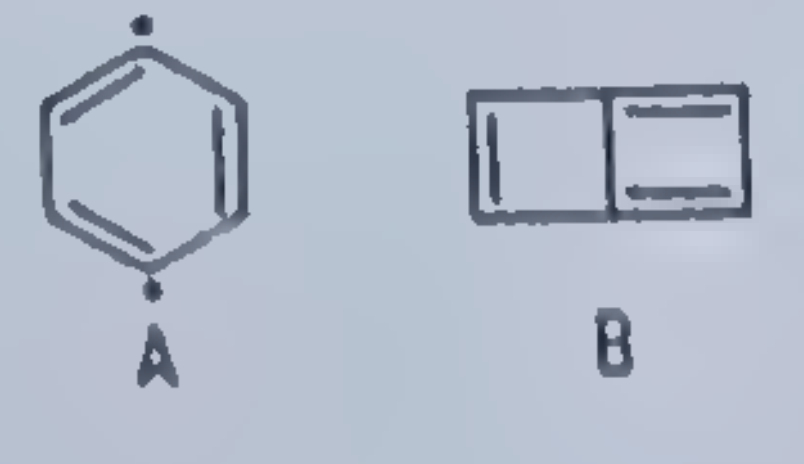
**DEHIDROBENZEN**, $C_6H_4$. Rezultă în mod formal prin îndepărtarea a doi atomi de hidrogen din benzen. În cazul în care cei doi atomi de hidrogen sînt vicinali (poziția 1, 2), rezultă **1,2-d.** sau *o*-benzinul **1** ; dacă cei doi atomi de hidrogen îndepărtați au fost din pozițiile 1, 3, rezultă **1,3-d.** sau *m*-benzinul **2** ; în cazul în care se îndepărtează hidrogenii din pozițiile 1,4, rezultă **1,4-d.** sau *p*-benzinul **3**. Nomenclatura preferată de Chemical Abstracts pentru *o*-benzin este de 1,3-ciclohexadien-5-ină.



1

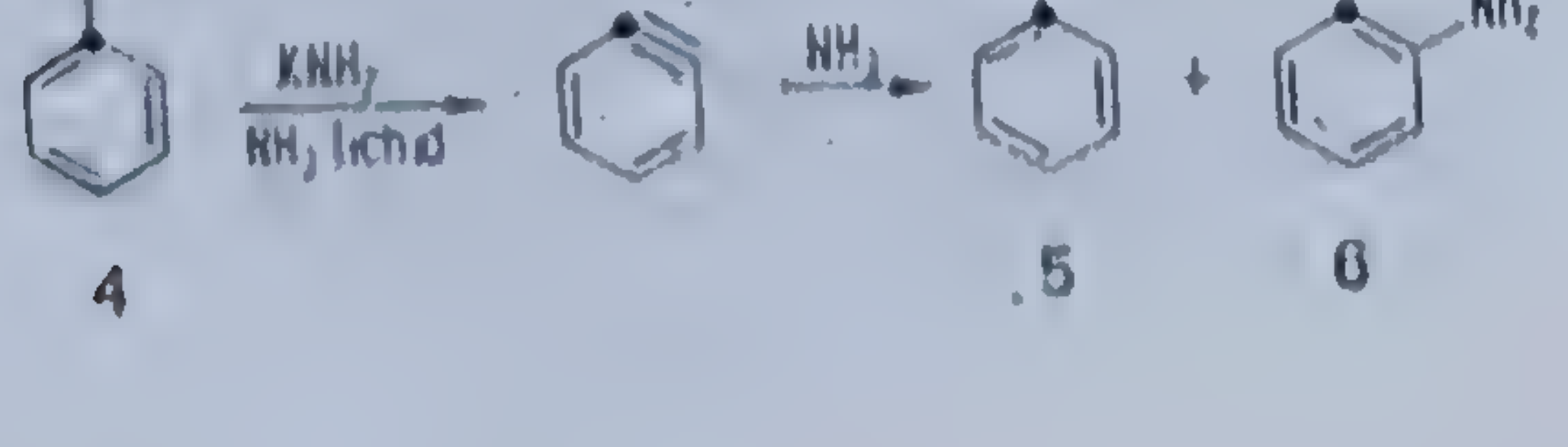


2



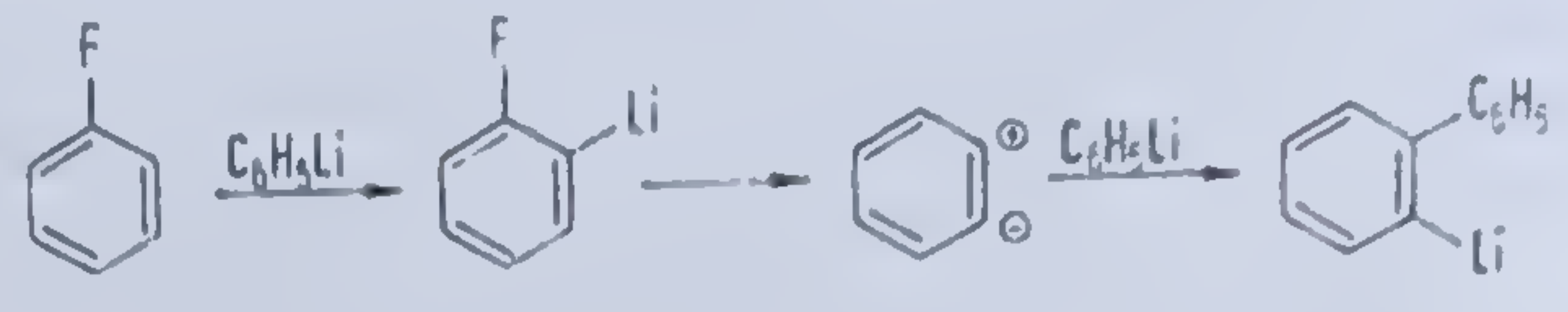
3

**Istoric.** J. D. Roberts în 1953, dovedeşte, folosind compuşi marcați cu $^{14}C$, că în reacția de substituție a halogenului din clorbenzen cu ionul amidură rezultă produsul normal de substituție **5**, alături de produsul de *cine* substituție **6**. Aceste rezultate constituie primul argument experimental în favoarea apariției ca intermediar a 1,2-d.



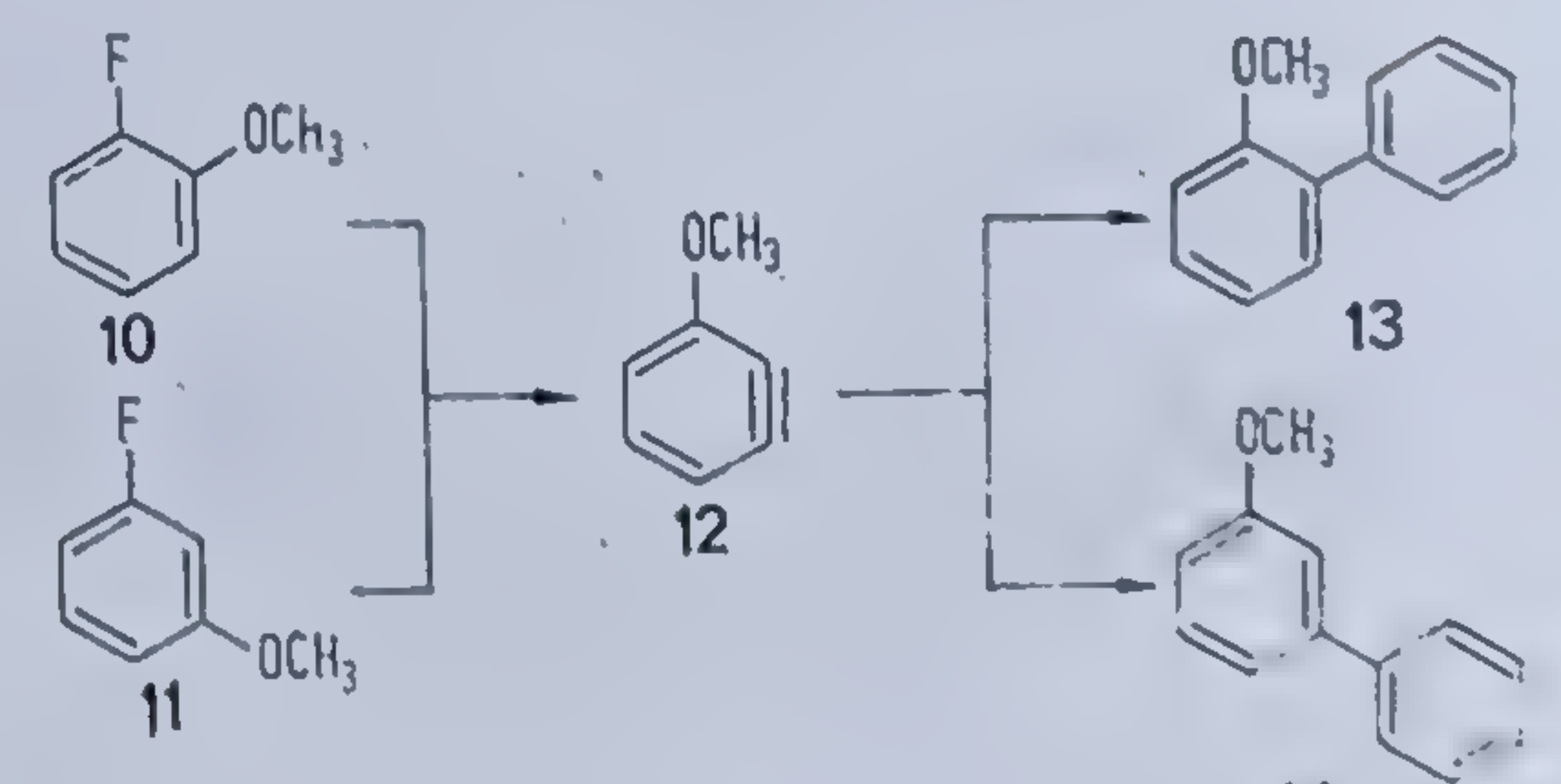
4 5 6

Intermediarii dehidroaromatici au fost propuşi *ad hoc* încă din 1902 de către Stoerner şi Kahlert, dar propunerea lor a trecut neobservată. În 1942 Georg Wittig, a fost primul chimist care a avansat ipoteza benzinului (deşi într-o formă primitivă) pe baza rezultatelor obținute în reacția dintre fenil-litiu şi clorbenzen. Formarea în această reacție a compusului de litiu al bifenilului **9** a fost interpretată ca o adiție a compusului organo-litiu la intermediarul **1A**.



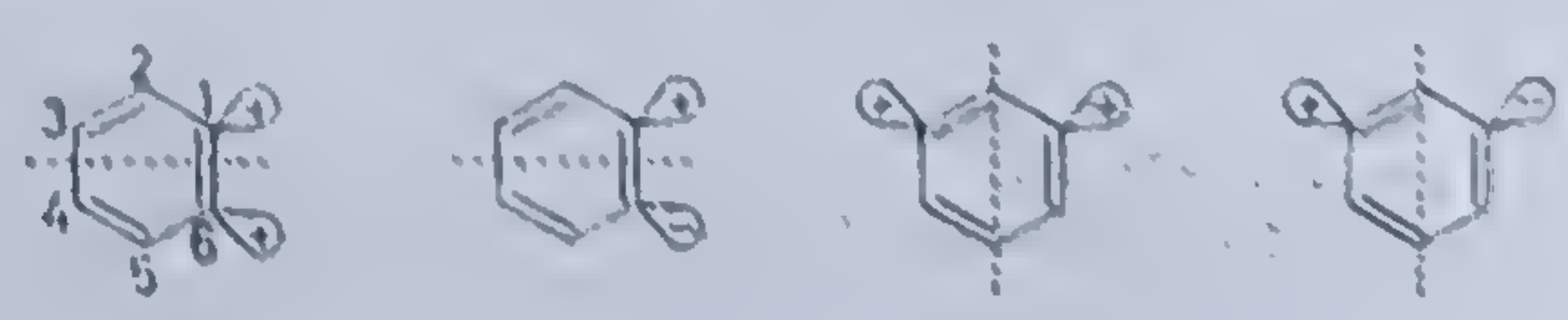
7 8 1A 9

Wittig a considerat că intermediarul dehidrobenzenic este polarizat permanent, aşa cum este prezentat în structura **1A**, fiind categoric împotriva unei structuri simetrice (neutre) de tipul celei cu triplă legătură care este prezentată în structura **1**. Toți aceşti compuşi au *o viață scurtă şi sînt extrem de reactivi*. Dintre izomerii **d.**, *o*-benzinul este în prezent cel mai bine caracterizat atît prin date spectroscopice, cît şi în ceea ce priveşte proprietățile chimice. Ulterior s-au acumulat un mare număr de fapte care demonstrează că multe reacții de substituție nucleofilă în seria compuşilor aromatici şi heterociclici decurg prin intermediari arinici. Arinele sînt derivați dehidroaromatici sau dehidroheteroaromatici. R. Huisgen (1954) aduce noi dovezi în favoarea formării intermediare de 1,2-d. Faptul că în reacția 2- şi 3-fluoroanisolului cu fenil-litiu rezultă 2- şi, respectiv, 3-metoxi-bifenil, a fost interpretat ca o dovadă pentru faptul că reacția decurge prin intermediarul de tip 1,2-d. **12**.



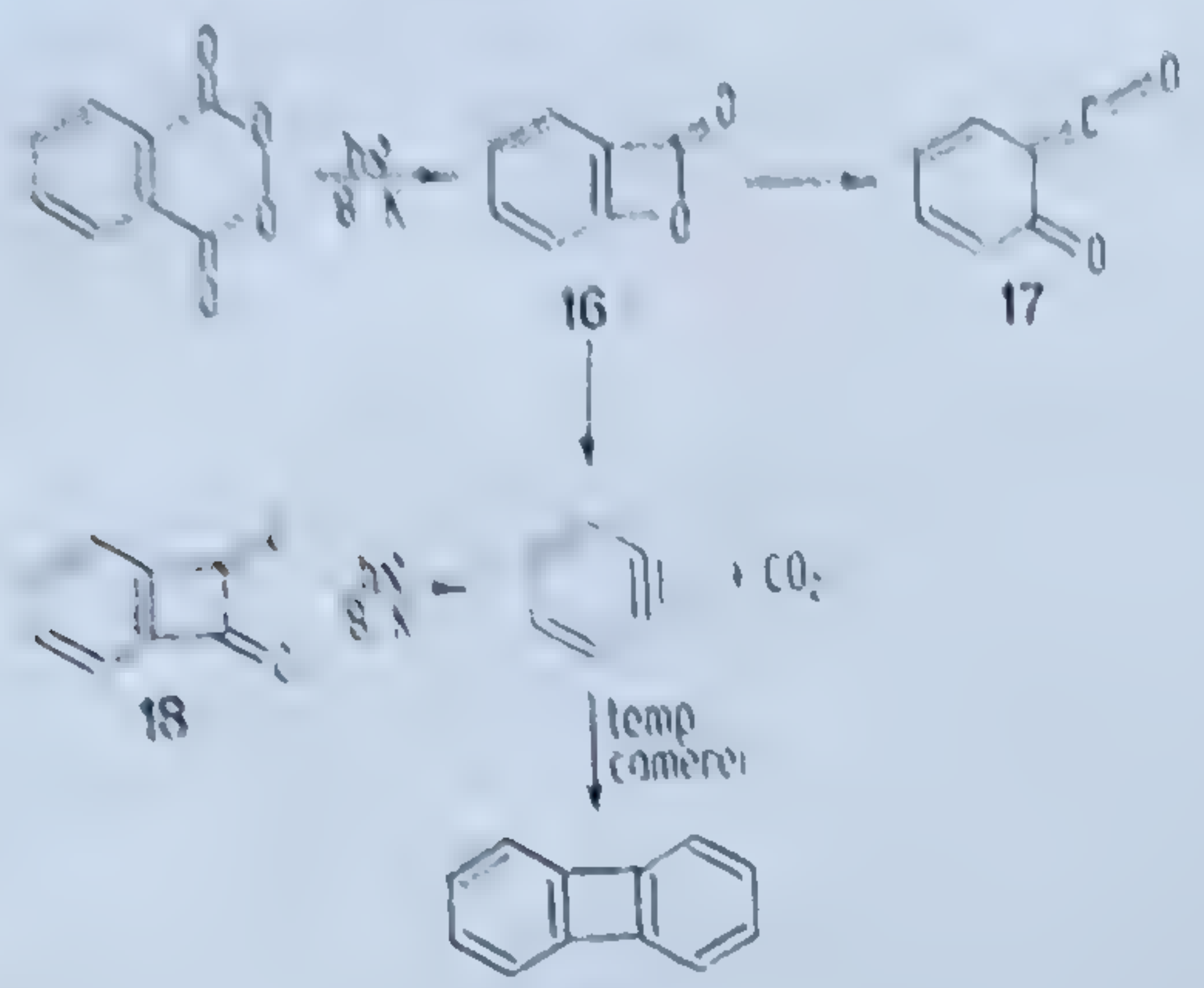
10 11 12 13 14

**Structura electronică, geometrică şi date spectrale.** Din punct de vedere electronic **d.** prezintă particularități structurale excepționale. Astfel, 1,2-d. prezintă o legătură slabă uşor polarizabilă rezultată din acoperirea a doi orbitali adiacenți. Interacțiunea în fază între aceşti doi orbitali $Sp^2$ duce la nivelul ocupat S, în timp ce din interacțiunea în opoziție de fază rezultă orbitalul de antilegătură A. Orbitalul S este orbitalul de frontieră ocupat, orbitalul A fiind orbitalul de frontieră



S A S A

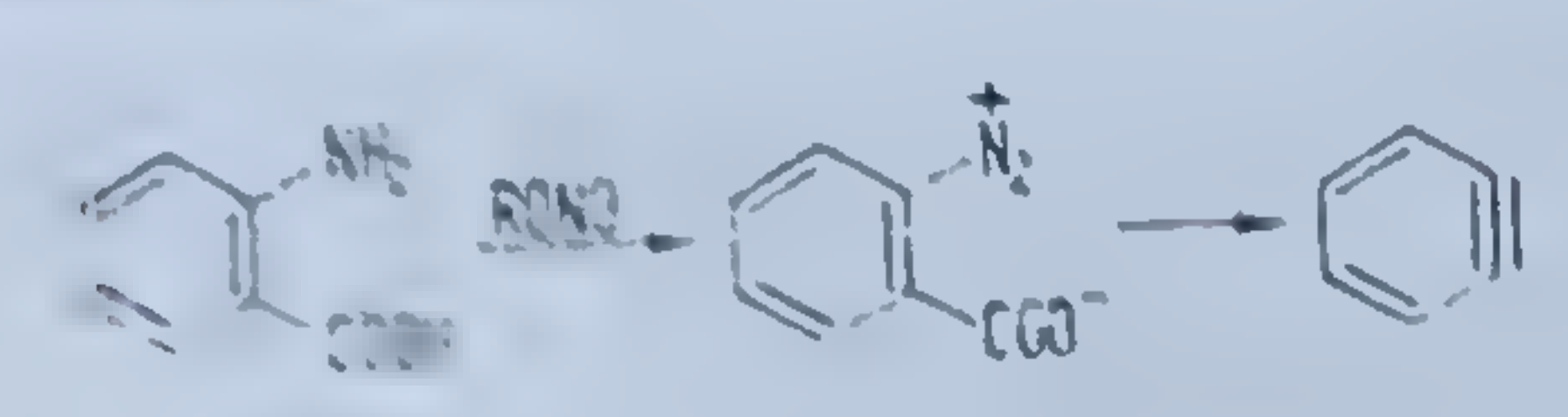
neocupat. Numeroase calcule teoretice, inclusiv de nivele sofisticate, susțin această schemă electronică, şi deci se poate afirma că benzinul este singlet în starea fundamentală. Molecula benzinului are o legătură scurtă $C_1-C_2$ de tip acetilenic cu o deschidere a unghiurilor 123 şi 612 mai mare de 120°. În 1973, Chapman aduce primele dovezi fizice în favoarea existenței o-benzinului, prin generarea acestuia la 8 K din peroxidul stabil 15 și benzociclobutandiona 18:



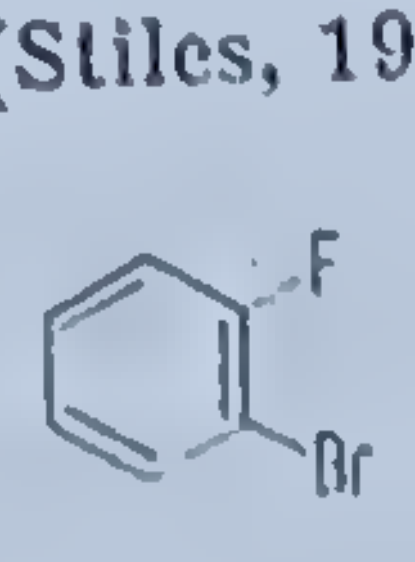
19

La încălzire, la temperatura camerei, se obține bifenilul, produsul normal de dimerizare al o-benzinului. În IR, legătura benzinică apare la 2 085 $cm^{-1}$. Calculele cuantice efectuate în cazul 1,3-d. indică o legătură relativ intensă între pozițiile 1,3, ceea ce ar sugera pentru acest intermediar o structură 2B. Un astfel de compus ar avea o structură singlet. Orbitalul molecular antisimetric A ar fi de energie mai joasă decît orbitalul molecular S. În cazul 1,4-d. rezultatele calculelor mecanic-cuantice privind starea fundamentală sînt contradictorii. Unii autori aduc argumente numerice în favoarea stării singlet, mai stabilă cu 1,4—5 kcal/mol decît starea triplet, în timp ce alți autori consideră că starea triplet este mai stabilă cu 3,4—82(?!) kcal/mol. Este probabil ca în cazul 1,4-d. starea triplet să fie foarte aproape de starea singlet. Experiențe efectuate prin metoda „efectului de corelare de spin" și CINDP (Bergmann, 1981) aduc dovezi în favoarea unei stări singlet. Izomerul de tipul 3B a fost exclus pentru că o astfel de structură este mai puțin stabilă din punct de vedere energetic.

**Generare și proprietăți chimice ale 1,2-d.** O metodă majoră de generare a 1,2-d. este descompunerea carboxilatului de benzendiazoniu 21, accesibil din acidul antranilic printr-o reacție de diazotare cu nitrit de amil sau i-butil (Stiles, 1960).

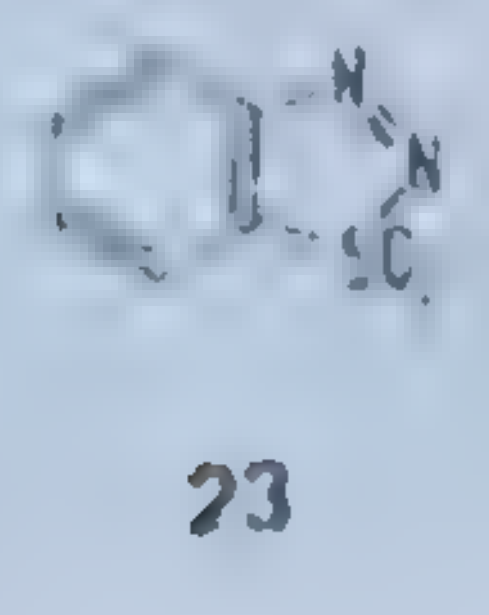


20 21

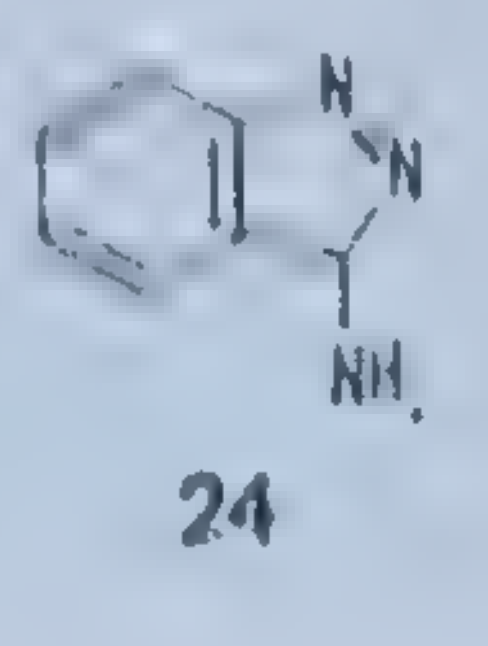


22

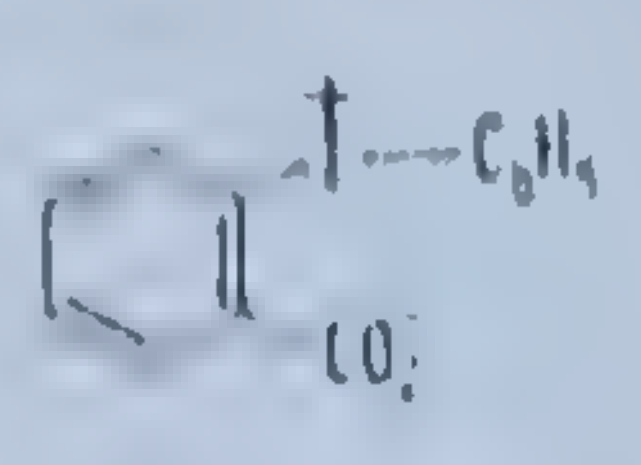
Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că sarea internă 21 nu se poate prepara în cantități mari, deoarece este extrem de instabilă, descompunîndu-se violent. Friedmann (1968) propune o alternativă experimentală mai comodă și sigură, generînd 1 *in situ*, din compusul rezultat la diazotarea clorhidratului acidului antranilic cu nitrit de amil. Eliminarea de halogen din fluorobromobenzen 22 cu Mg sau amalgam de litiu, reprezintă de asemenea o metodă blîndă de generare de benzin. Alți compuși care se descompun la temperatură relativ joasă sînt 23 (temperatura de descompunere 20°C, fotochimic la —50°C) și o-benzotriazolului 24, care prin oxidare cu acetat de plumb se descompune la chiar la — 80°C. Alți compuși generează benzinul în condiții mai drastice. Sărurile de iodoniu, ca de exemplu 25, încălzite la 160°C se transformă în benzin.



23

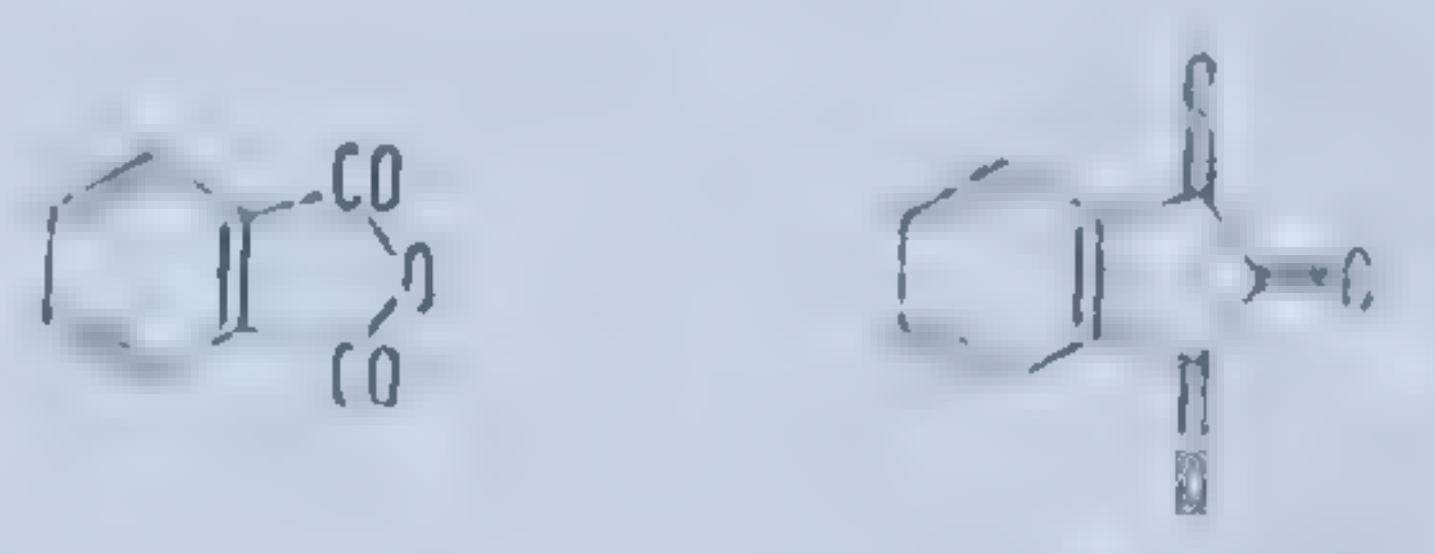


24



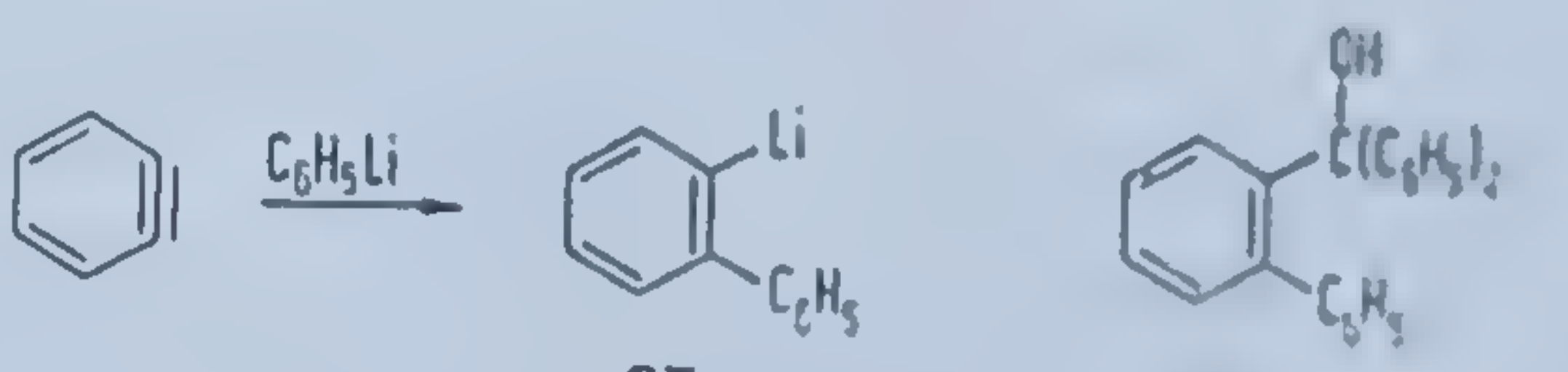
25

Anhidrida ftalică și indan-1,2,3-triona 26 se descompun la benzin la temperaturi mult mai ridicate, atingîndu-se chiar 1000°C. 1,2-D. este foarte reactiv față de reactanți nucleofili.



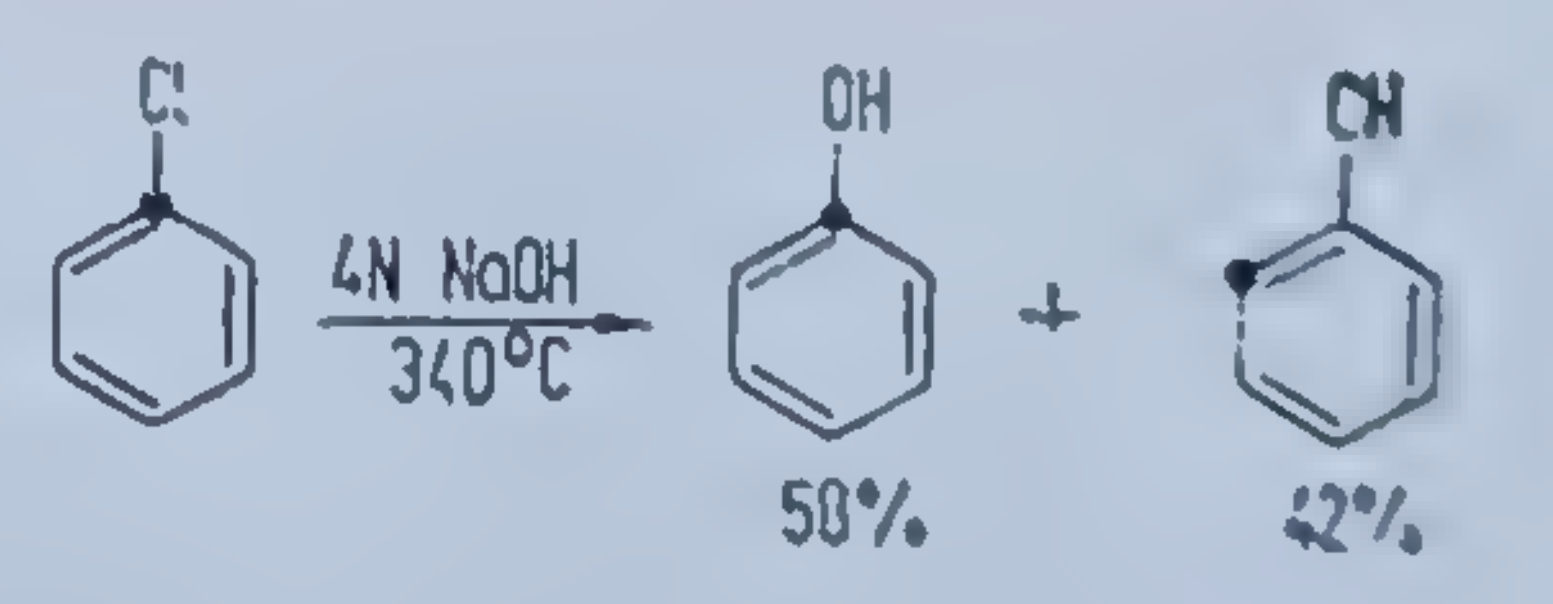
26

Reacționează cu carbanioni, amoniac, hidroxid de sodiu etc. În reacția cu fenil-litiu, formarea intermediarului 27 a fost pusă în evidență prin adăugare de benzofenonă și izolarea alcoolului 28.

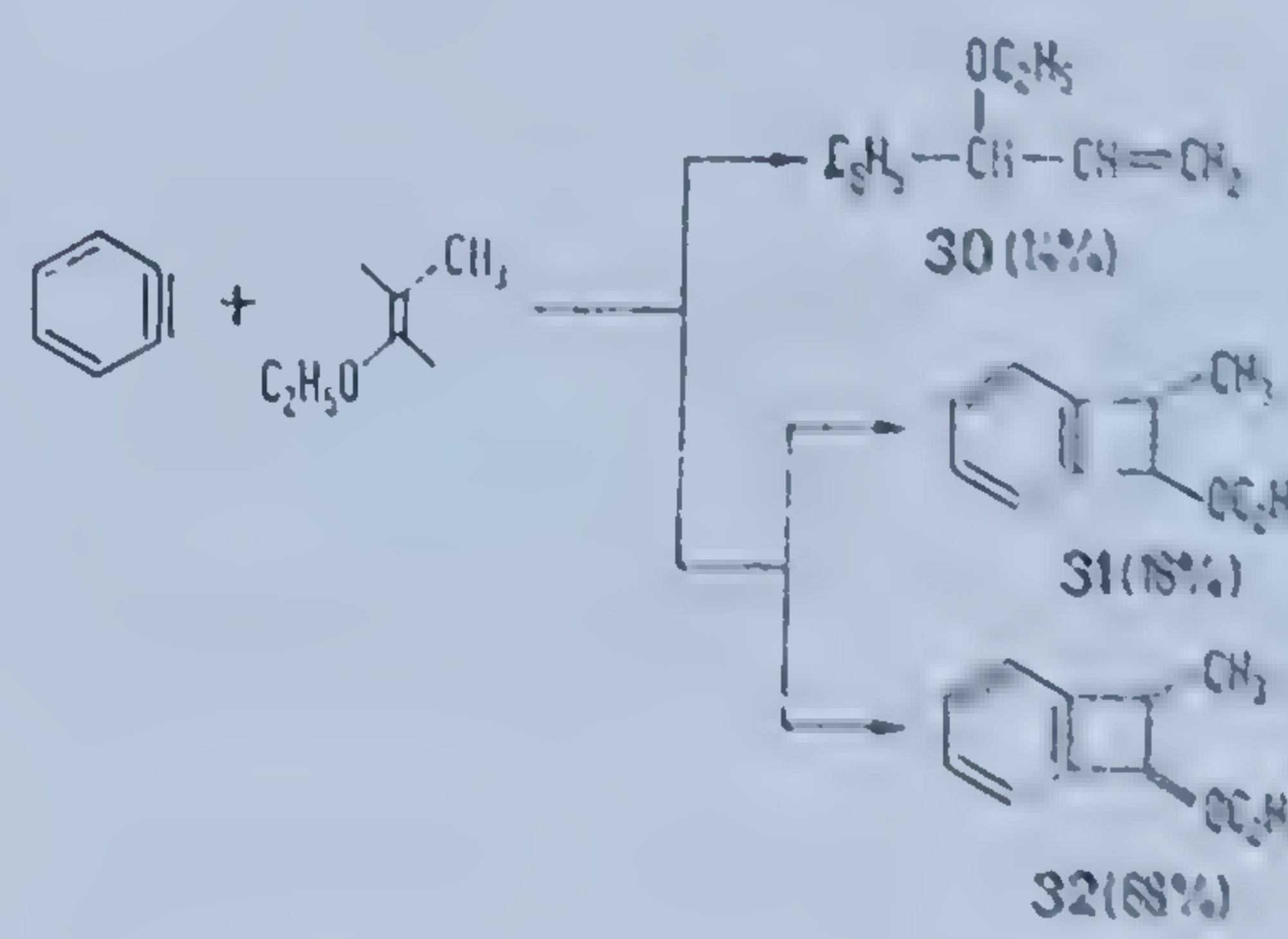


27 28

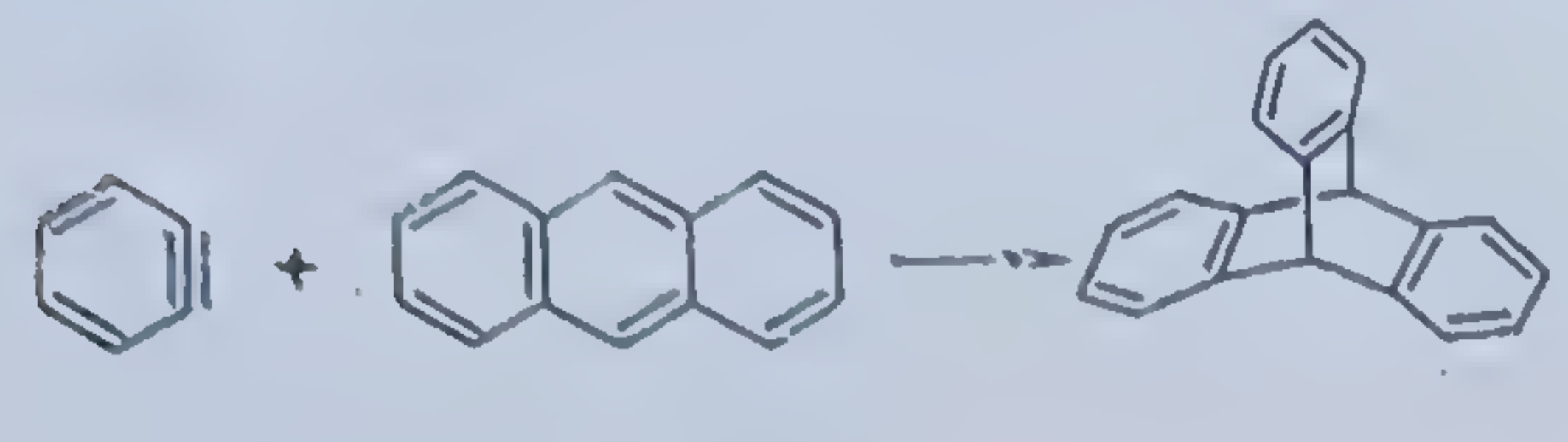
Reacția cu amoniacul a fost menționată în rîndurile dedicate aspectelor istorice. Este interesant de menționat faptul că în reacția clorobenzenului cu hidroxid de sodiu, reacția decurge preponderent prin intermediar benzinic, însă cca 16% din fenol rezultă prin substituție directă. Aceste concluzii provin din studiile efectuate pe compuși marcați, așa cum reiese din exemplificarea următoare:



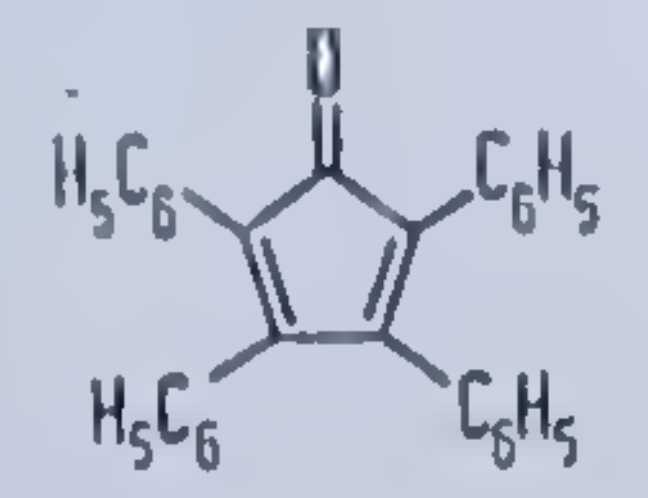
Alchenele care au o dublă legătură îmbogățite în electroni π, cum ar fi etoxi-propena, reacționează cu benzinul cu formare de compuși de substituție „en" (14%), împreună cu produși de cicloadiție 2+2:



Acrilonitrilul, care conține o dublă legătură săracă în electroni, formează un aduct 2+2, cu un randament de 20%. Benzinul este reactiv în reacțiile Diels-Alder. Această reacție este interesantă din două puncte de vedere. În primul rînd sinteza dien a constituit un argument chimic privind existența benzinului. Dienele foarte reactive cum ar fi tetraciclona 33 sînt des folosite pentru captarea de compuși 1,2-dehidroaromatici. În al doilea rînd sintezele dien cu benzinul constituie singura, sau în unele cazuri cea mai bună metodă de obținere a unor hidrocarburi. Se prezintă doar cîteva din numeroasele exemple cunoscute în literatura de specialitate. Reacția benzinului cu antracenul este o metodă comodă de sinteză a tripticenului, **35**.

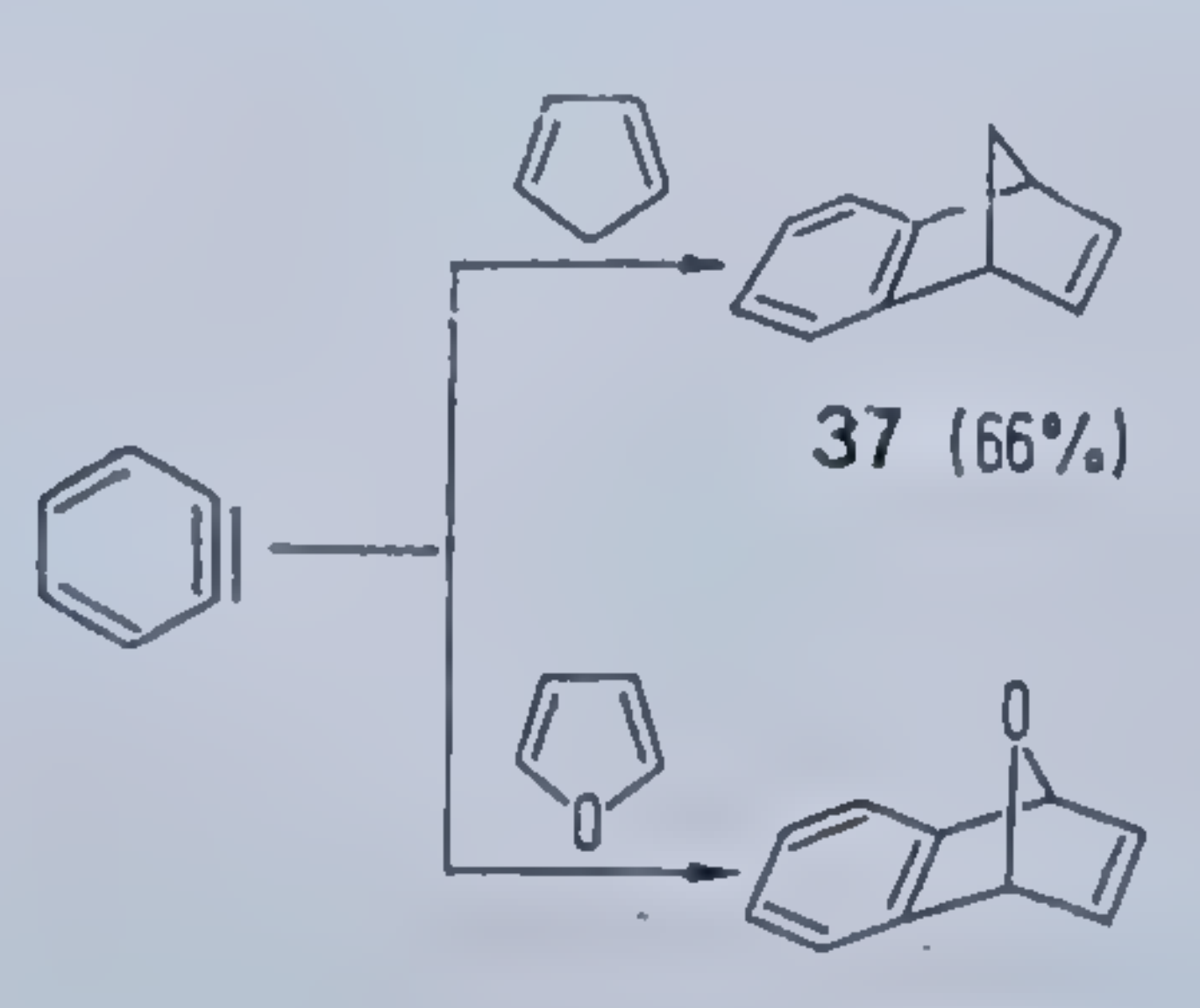


34 35



33

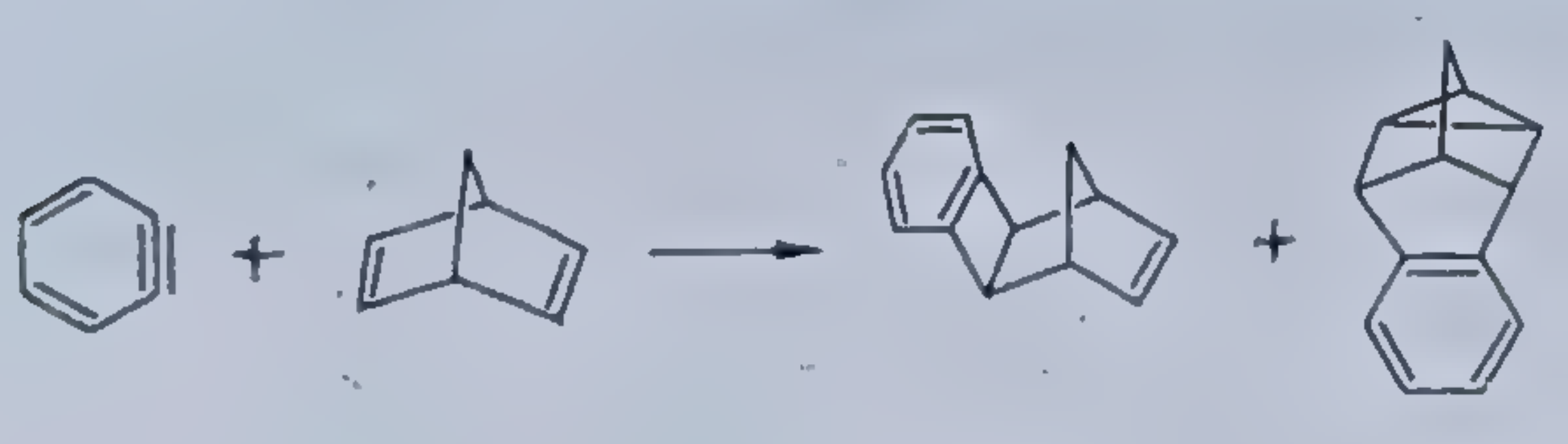
În reacția cu ciclopentadiena, rezultă benzonorbornena, **37**; analogul cu oxigen al hidrocarburii **37** se obține prin cicloadiția benzinului cu furan:



37 (66%)

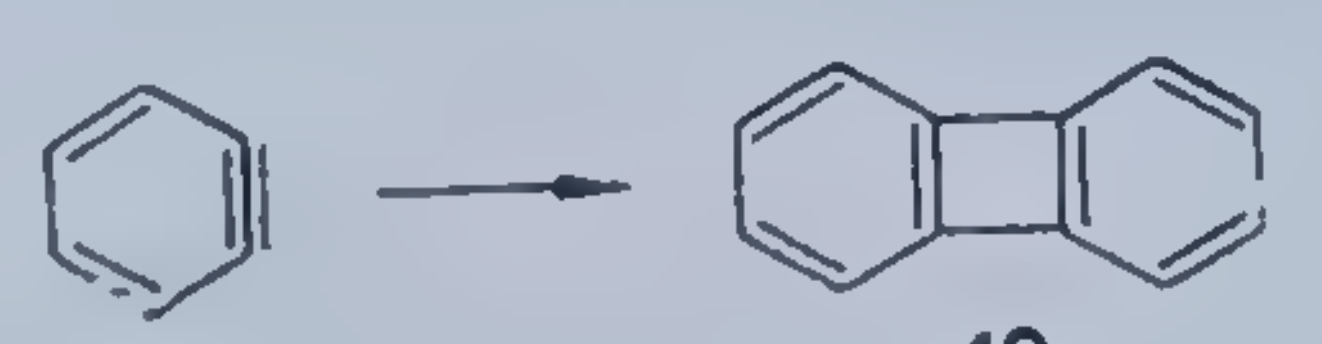
39 (88%)

Reacția benzinului cu norbornadiena conduce la doi produși de cicloadiție: unul 2+2 (**40**) și produsul 2+2+2 (**41**):



**40** **41**

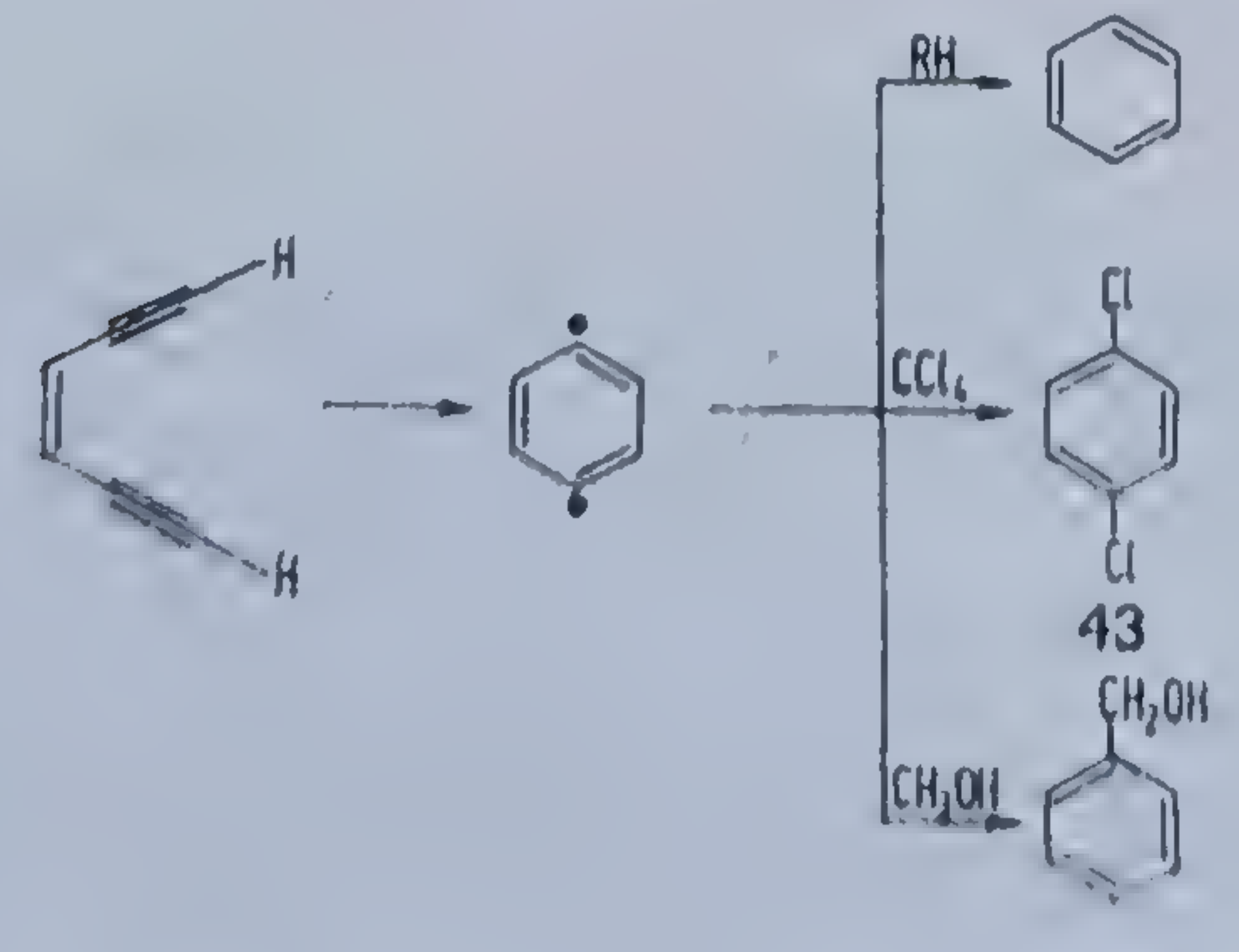
În absența compușilor de captare de tip dienic, benzinul dimerizează la bifenilen (**19**).



19

—**1,3-D.** Se cunosc insuficiente date experimentale (fizic, chimic și numeric) privind **1,3-d.** Încercările de a genera acest intermediar (în mod analog cu **1,2-d.**) din carboxilatul de 3-benzendiazoniu nu au fost concludente.

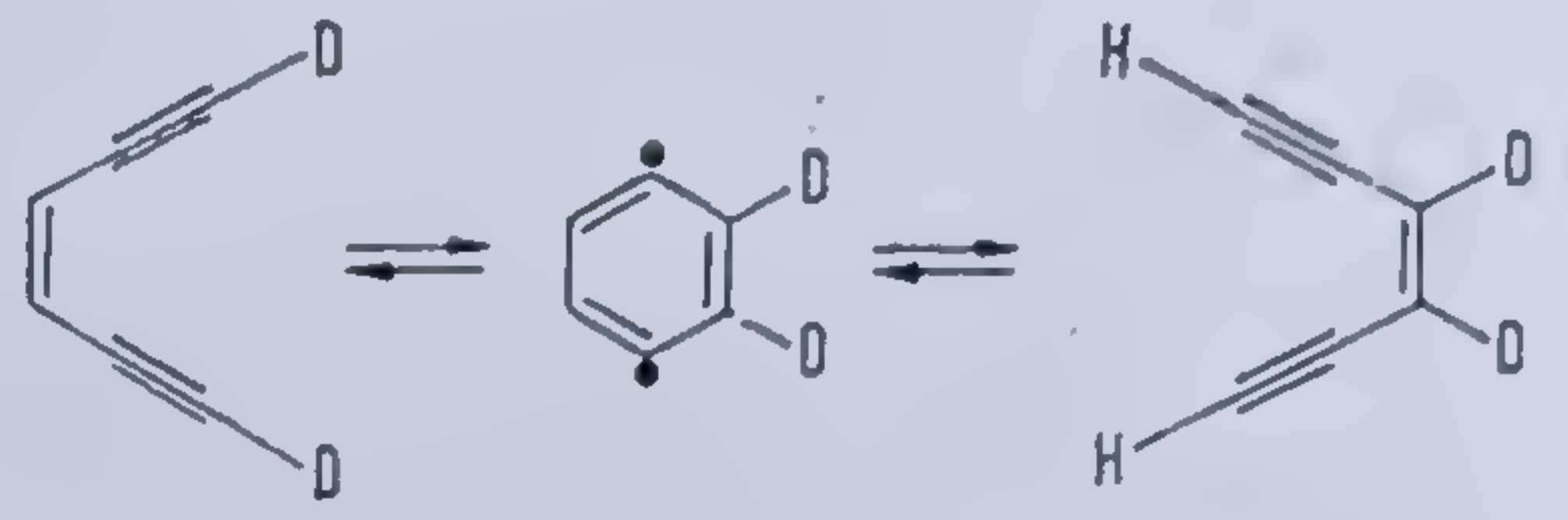
—**1,4-D.** Dovezi convingătoare privind existența **1,4-d.** au fost aduse prin studiul comportării termice (la 200°C) a compușilor acetilenici de tipul structural **42**.



43

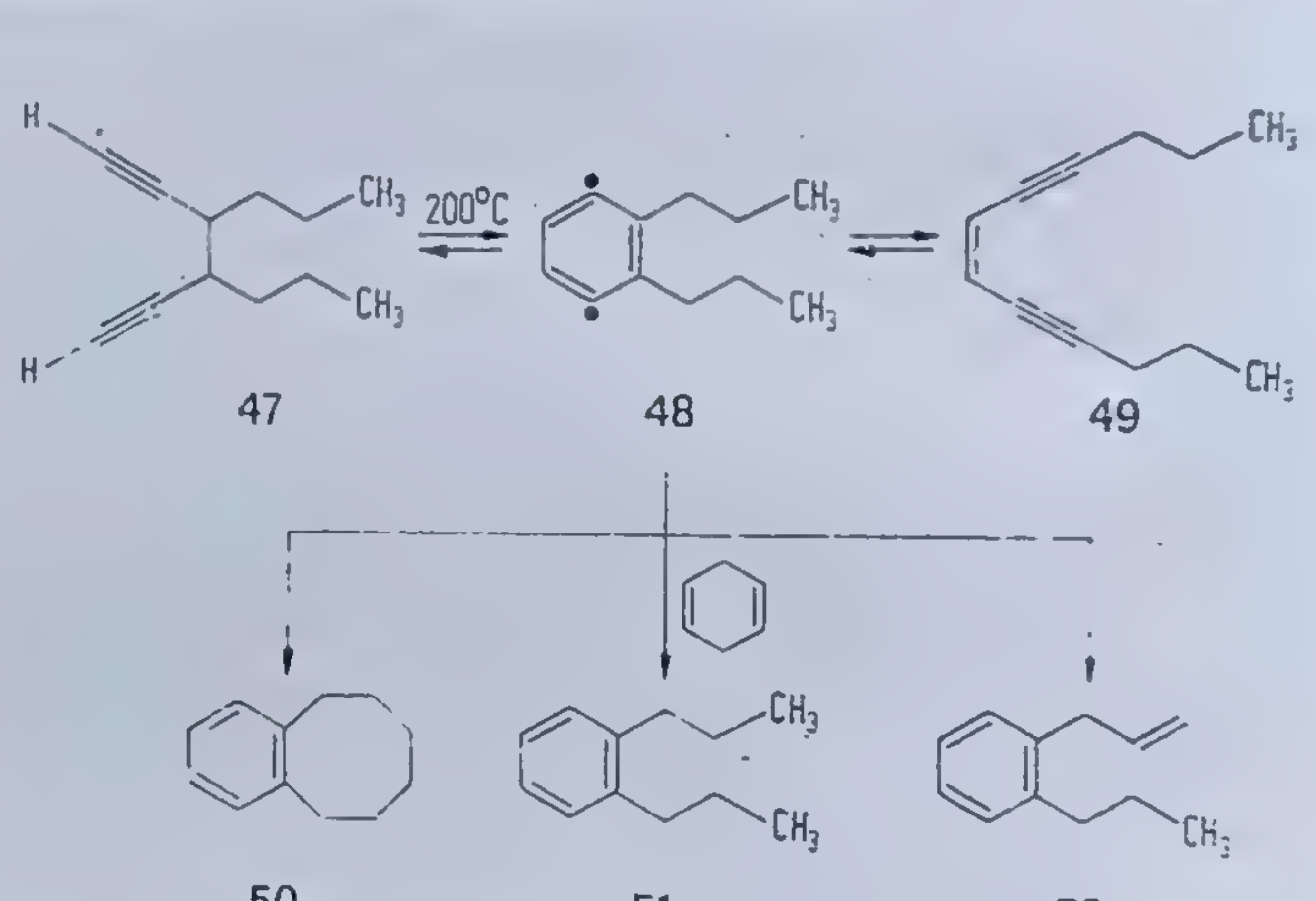
**42** **44**

Reacția efectuată în prezență de hidrocarburi, conduce ca urmare a extragerii de hidrogeni, la benzen. Dacă se adaugă tetraclorură de carbon se formează diclorbenzenul **43**. Adaosul de metanol a dus la izolarea alcoolului benzilic. Între compușii deuterați **45** și **46**, la 200°C se stabilește un echilibru, care este ușor de înțeles dacă se acceptă, ca intermediar *p*-benzinul.



45 46

Compusul **47**, se transformă la 200°C în izomerul său **49**.

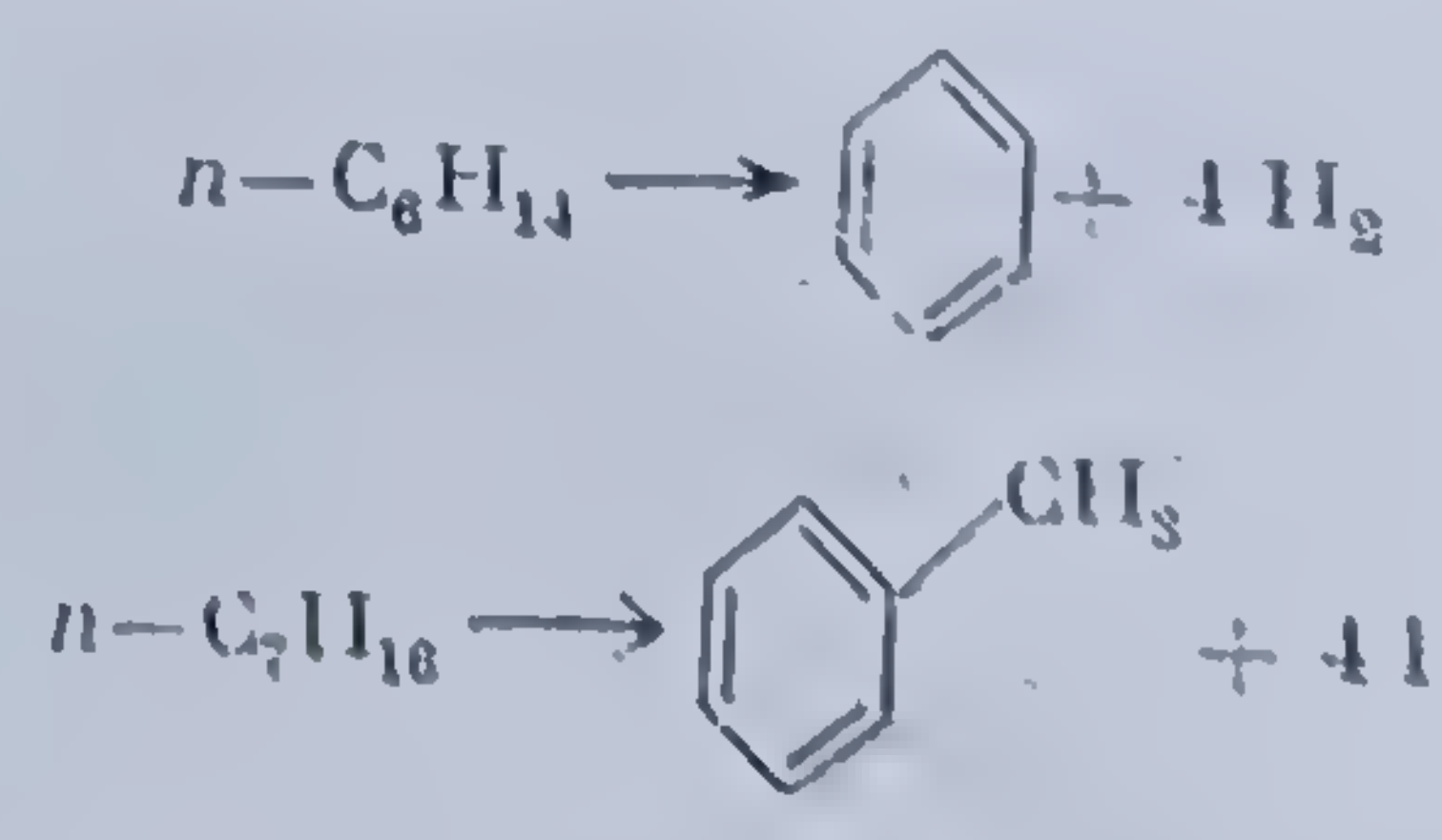


47 48 49

50 51 52

**1,4-D.** **48** are o viață de $10^{-9}$ s și se transformă în prezență de 1,4-ciclohexadienă în compusul **51**. În absența altor reactanți intermediarul **48** se transformă în compușii **50** și **52**, alături de izomerul **49**, provenit din compusul inițial **47**.

**DEHIDROCICLIZARE**, proces simultan de dehidrogenare și ciclizare care, pornind de la parafine și *izo*-parafine cu 6—9 atomi de carbon, conduce la hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xileni, pseudocumen etc.)



**D.** reprezintă unul din procesele de bază care au loc în cadrul reformării catalitice a benzinelor. Reacțiile care însoțesc procesul de **d.** în cazul reformării catalitice sînt: dehidrogenarea alchilciclohexanilor (naftene) la compuși aromatici; hidrocracarea parafinelor și naftenelor; izomerizarea parafinelor; formare de cocs. Ca materie primă se folosesc benzine cu punct de fierbere final de cca 200°C. Se lucrează la 450...510°C sub o presiune de 15—50 bar, utilizînd catalizatori pe bază de Mo, Cr, Co, Ni sau Pt avînd ca suport oxid de aluminiu. **D.** parafinelor este un proces puternic endoterm ($\Delta H \simeq 60$ kcal/mol) și exentropic, astfel încît va fi favorizat de temperaturi mai ridicate și presiuni mai joase. Influența creșterii temperaturii și presiunii este maximă în cazul ciclohexanului şi scade odată cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă (tabelul 1).

*Tabelul 1*

| Proces | Temperatură de echilibru pentru conversie 90%, °C | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 bar | 10 bar | 25 bar | 50 bar |
| *n*-hexan → benzen + 4 $H_2$ | 354 | 487 | 562 | 623 |
| *n*-heptan → toluen + 4 $H_2$ | 305 | 428 | 496 | 550 |

Datele din tabel indică drept condiţii de operare optime 1 bar şi temperatura sub 350°C, dar în aceste condiţii devin preponderente reacţiile secundare, în special cocsarea. Viteza de reacţie este redusă şi este puţin sensibilă la presiune sau raport molar $H_2$/hidrocarbură. Energia de activare este de 25—40 kcal/mol pe $Cr_2O_3/Al_2O_3$ şi de 30—40 kcal/mol pe $Pt/Al_2O_3$. Viteza de reacţie creşte considerabil odată cu numărul de atomi de carbon din moleculă, dar este inhibată de compuşii aromatici formaţi. Catalizatorii utilizaţi trebuie să fie multifuncţionali, astfel încît să activeze ambele procese implicate, ciclizarea şi dehidrogenarea. Ca urmare catalizatorii trebuie să posede :

— o funcţie de hidrogenare—dehidrogenare conferită de prezenţa unui metal. Acest element trebuie să fie activ şi stabil la temperatura de reacţie (450. . .500°C), concentraţia sa urmînd să fie astfel aleasă încît să se evite reacţiile secundare, în special demetilarea compuşilor aromatici formaţi ;

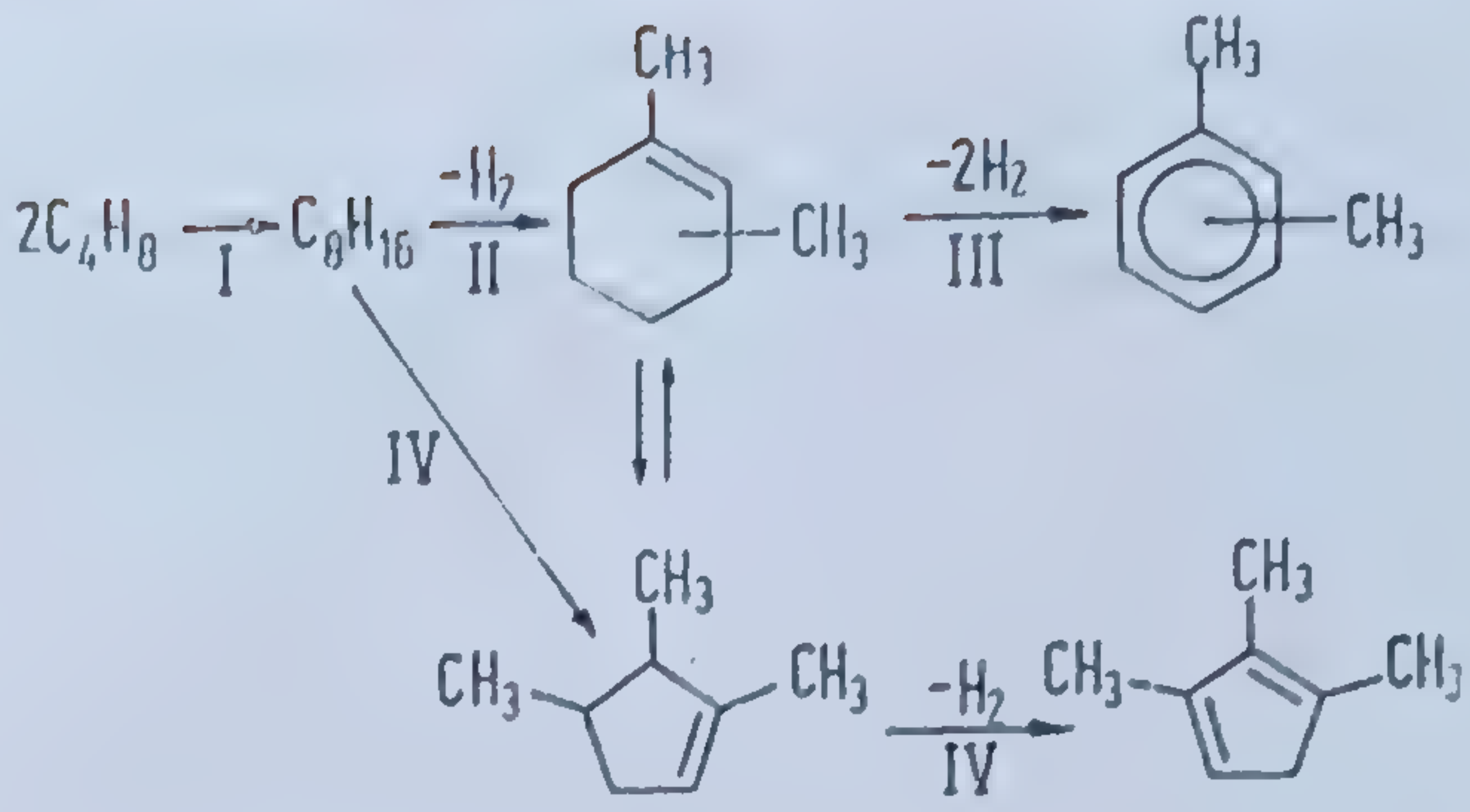
— o funcţie acidă, conferită de suport sau de adăugarea unui derivat halogenat, care va favoriza reacţiile de izomerizare şi ciclizare. Aciditatea trebuie controlată pentru a se modera procesele de hidrocracare.

Se pot lua în considerare două tipuri de catalizatori pe suport la aluminosilicaţi sau alumină : a) cu conţinut de oxizi sau sulfuri de Cr, Mo, Co, Ni, W şi b) cu metale nobile Pt, Re. Primul tip de catalizatori prezenta avantajul unei sensibilităţi reduse faţă de compuşii cu sulf din materia primă, dar a fost abandonat datorită selectivităţii mult reduse faţă de catalizatorii pe bază de metale nobile. Aceştia din urmă prezintă următoarele caracteristici :

— suportul este constituit de o silico-alumină cu suprafaţă specifică iniţială 400 m²/g, a cărei aciditate este redusă prin tratare cu vapori de apă, sau o alumină γ sau η cu o suprafaţă specifică de 250 m²/g cu adaus de cloruri sau floruri eventual în amestec. Mărimea particulelor este de 2 mm, iar suprafaţa specifică finală de 200 m²/g ;

— conţinutul de metal nobil este de 0,2—0,7% în greutate. De obicei se utilizează platină eventual asociată cu reniu. V. şi *Aromatizare, Catalizatori pentru reformarea benzinei, Reformare.*

**DEHIDROCICLODIMERIZARE**, reacţie complexă de sinteză a hidrocarburilor aromatice din alchene inferioare, butene, propenă. Proces caracterizat prin următoarele etape consecutive : dimerizarea alchenei → ciclizarea dimerului olefinic în stare adsorbită pe suprafaţa catalizatorului, în ciclu de şase atomi de carbon → dehidrogenarea intermediarului format. Rezultă hidrocarburi aromatice cu un număr de atomi de carbon mai mare ca a alchenei iniţiale. Alături de hidrocarburi aromatice se formează, ca produse secundare, şi ciclopentadiene sau ciclopentadiene alchilate, conform schemei de principiu a d. *n*-butenei.



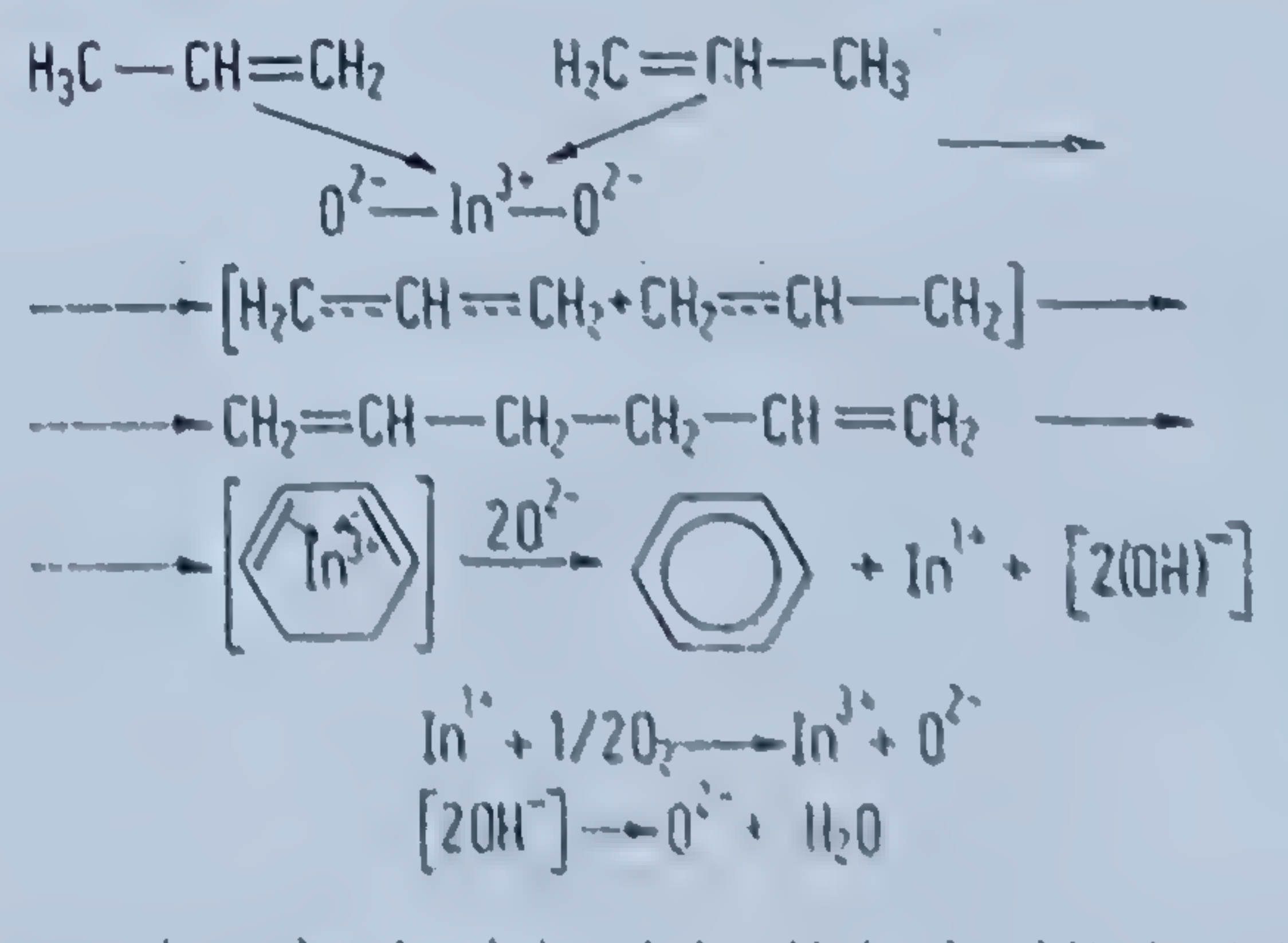
S-a notat : I — etapa de dimerizare ; II — etapa de ciclizare ; III — etapa de dehidrogenare la alchilaromate ; IV — produse secundare. În acest proces se utilizează catalizatorii bifuncţionali, care trebuie să posede o componentă acidă caracteristică etapei de dimerizare şi ciclizare şi o componentă metalică ce asigură reacţia de dehidrogenare, ca de exemplu : $Pt/\gamma-Al_2O_3$ ; $Pt/Al_2O_3-SiO_2$ ; zeoliţi sintetici. Temperatura de regim este cuprinsă în domeniul 425. . .540°C. O variantă a procesului este d. oxidativă a alchenelor, care decurge prin următoarele etape consecutive : dehidrogenarea oxidativă a alchenei la un intermediar alilic → dimerizarea intermediarului alilic la diolefină → aromatizarea diolefinei (ciclizare-dehidrogenare). Eliminarea hidrogenului, ruperea legăturilor C—H, se produce sub influenţa oxigenului care este un acceptor de hidrogen. În cazul d. propenei au loc următoarele reacţii :

$$2\,CH_3-CH=CH_2+\frac{1}{2}\,O_2\longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2+H_2O$$

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2+O_2\longrightarrow C_6H_6+2\,H_2O$$

Ca produs secundar rezultă acroleina. Condiţiile de reacţie sînt : temperatura 475. . .550°C ; fracţii molare de 0,2 pentru oxigen şi 0,6—0,8 pentru propenă ; viteza volumară de 1,2—1,5 $s^{-1}$. Dintre sistemele catalitice studiate, rezultate bune s-au obţinut cu oxizi micşti pe bază de bismut : $Bi_2O_3\cdot P_2O_5$ ; $Bi_2O_3\cdot Sb_2O_4$, sau pe bază de oxizi : $In_2O_3$ ; $SnO_2$ ; $WO_3$ ; $V_2O_5$. În cazul utilizării catalizatorului pe bază de $In_2O_3$, mecanismul reacţiei de d. se postulează pe ipoteza coordinării moleculelor de propenă la cationul reţelei catalizatorului, care suferă procese de oxido-reducere sub influenţa hidrocarburii şi a oxigenului din mediul de reacţie. Mecanism specific reacţiilor de dehidrogenare oxidativă, cînd hidrogenul în interacţie cu acceptorul oxigen din reţea se elimină sub formă de $H_2O$ (v. *Catalizatori pentru dehidrogenare*), după cum rezultă din următoarea schemă de principiu :



$H_3C-CH=CH_2$
$H_2C=CH-CH_3$
$O^{2-}-In^{3+}-O^{2-}$
$[H_2C=CH=CH_2 \cdot CH_2=CH-CH_2]$
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$
$In^{3+}$
$2O^{2-}$
$+ In^{1+} + [2(OH)^-]$
$In^{1+} + 1/2O_2 \longrightarrow In^{3+} + O^{2-}$
$[2OH^-] \longrightarrow O^{2-} + H_2O$

(între paranteze drepte sînt notate stări adsorbite ipotetice). D. oferă posibilitatea sintezei hidrocarburilor aromatice sau alchilaromatice în principal din alchene cu 3—4 atomi de carbon.

ciclohexanului şi scade odată cu creşterea numărului de atomi de carbon din moleculă (tabelul 1).

*Tabelul 1*

| Proces | Temperatură de echilibru pentru conversie 90%, °C | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 bar | 10 bar | 25 bar | 50 bar |
| *n*-hexan → benzen + 4 $H_2$ | 354 | 487 | 562 | 623 |
| *n*-heptan → toluen + 4 $H_2$ | 305 | 428 | 496 | 550 |

Datele din tabel indică drept condiţii de operare optime 1 bar şi temperatura sub 350°C, dar în aceste condiţii devin preponderente reacţiile secundare, în special cocsarea. Viteza de reacţie este redusă şi este puţin sensibilă la presiune sau raport molar $H_2$/hidrocarbură. Energia de activare este de 25—40 kcal/mol pe $Cr_2O_3/Al_2O_3$ şi de 30—40 kcal/mol pe $Pt/Al_2O_3$. Viteza de reacţie creşte considerabil odată cu numărul de atomi de carbon din moleculă, dar este inhibată de compuşii aromatici formaţi. Catalizatorii utilizaţi trebuie să fie multifuncţionali, astfel încît să activeze ambele procese implicate, ciclizarea şi dehidrogenarea. Ca urmare catalizatorii trebuie să posede:

— o funcţie de hidrogenare—dehidrogenare conferită de prezenţa unui metal. Acest element trebuie să fie activ şi stabil la temperatura de reacţie (450...500°C), concentraţia sa urmînd să fie astfel aleasă încît să se evite reacţiile secundare, în special demetilarea compuşilor aromatici formaţi;

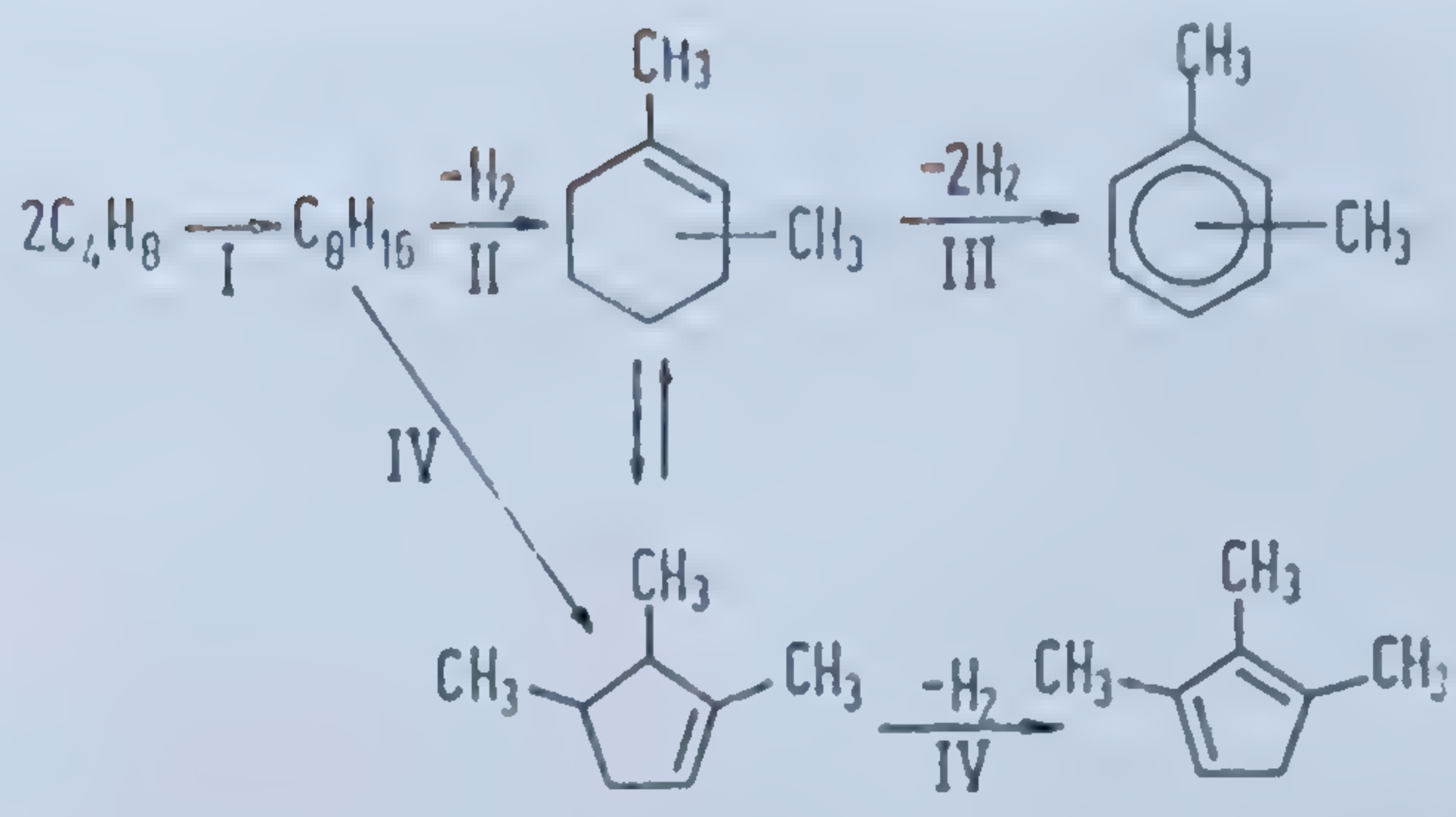
— o funcţie acidă, conferită de suport sau de adăugarea unui derivat halogenat, care va favoriza reacţiile de izomerizare şi ciclizare. Aciditatea trebuie controlată pentru a se modera procesele de hidrocracare.

Se pot lua în considerare două tipuri de catalizatori pe suport la aluminosilicaţi sau alumină: a) cu conţinut de oxizi sau sulfuri de Cr, Mo, Co, Ni, W şi b) cu metale nobile Pt, Re. Primul tip de catalizatori prezenta avantajul unei sensibilităţi reduse faţă de compuşii cu sulf din materia primă, dar a fost abandonat datorită selectivităţii mult reduse faţă de catalizatorii pe bază de metale nobile. Aceştia din urmă prezintă următoarele caracteristici:

— suportul este constituit de o silico-alumină cu suprafaţă specifică iniţială 400 m²/g, a cărei aciditate este redusă prin tratare cu vapori de apă, sau o alumină γ sau η cu o suprafaţă specifică de 250 m²/g cu adaus de cloruri sau fluori eventual în amestec. Mărimea particulelor este de 2 mm, iar suprafaţa specifică finală de 200 m²/g;

— conţinutul de metal nobil este de 0,2—0,7% în greutate. De obicei se utilizează platină eventual asociată cu reniu. V. şi *Aromatizare, Catalizatori pentru reformarea benzinei, Reformare.*

**DEHIDROCICLODIMERIZARE**, reacţie complexă de sinteză a hidrocarburilor aromatice din alchene inferioare, butene, propenă. Proces caracterizat prin următoarele etape consecutive: dimerizarea alchenei → ciclizarea dimerului olefinic în stare adsorbită pe suprafaţa catalizatorului, în ciclu de şase atomi de carbon → dehidrogenarea intermediarului format. Rezultă hidrocarburi aromatice cu un număr de atomi de carbon mai mare ca a alchenei iniţiale. Alături de hidrocarburi aromatice se formează, ca produse secundare, şi ciclopentadiene sau ciclopentadiene alchilate, conform schemei de principiu a d. *n*-butenei.



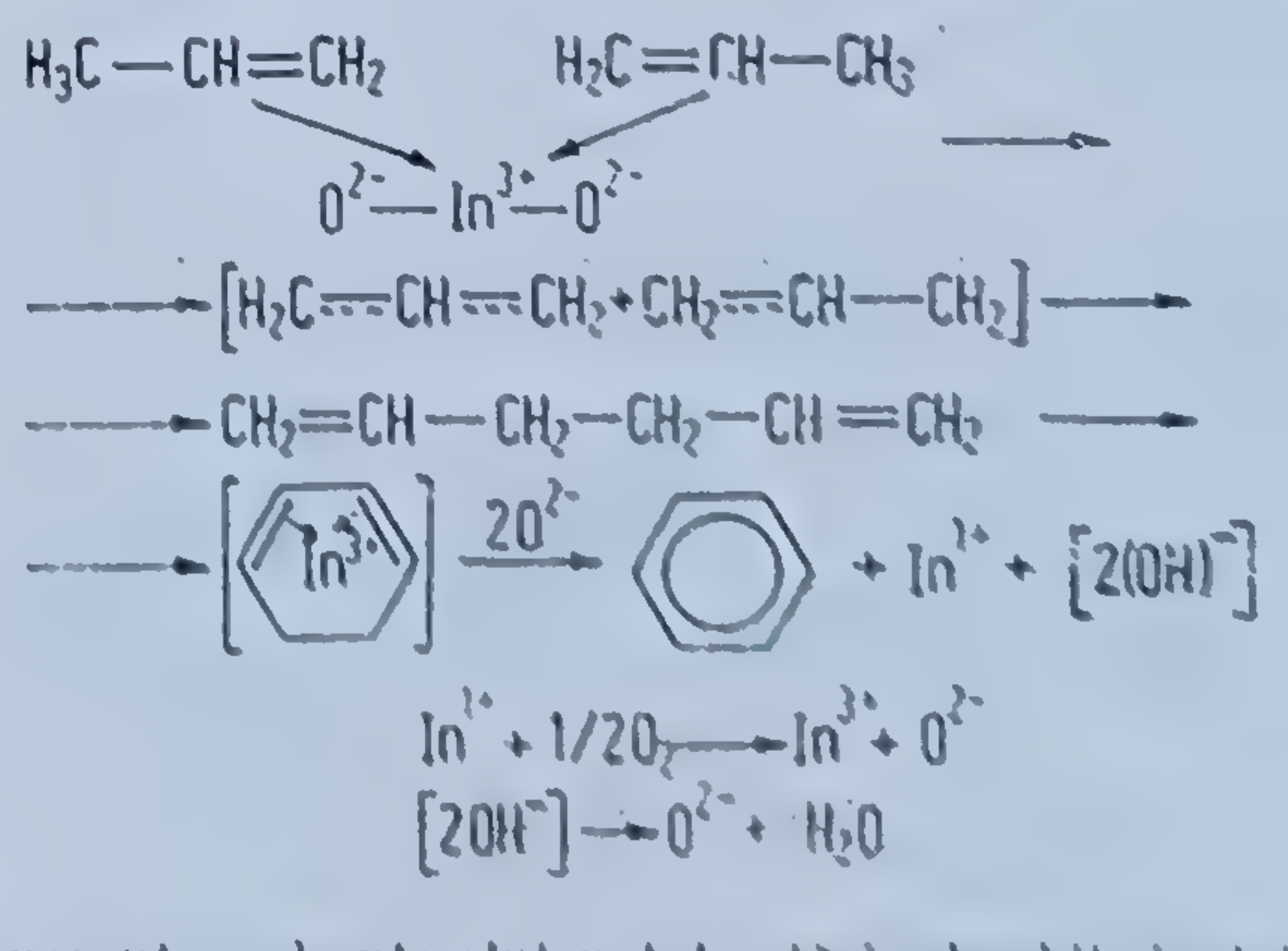
S-a notat: I — etapa de dimerizare; II — etapa de ciclizare; III — etapa de dehidrogenare la alchilaromate; IV — produse secundare. În acest proces se utilizează catalizatorii bifuncţionali, care trebuie să posede o componentă acidă caracteristică etapei de dimerizare şi ciclizare şi o componentă metalică ce asigură reacţia de dehidrogenare, ca de exemplu: $Pt/\gamma-Al_2O_3$; $Pt/Al_2O_3-SiO_2$; zeoliţi sintetici. Temperatura de regim este cuprinsă în domeniul 425...540°C. O variantă a procesului este d. oxidativă a alchenelor, care decurge prin următoarele etape consecutive: dehidrogenarea oxidativă a alchenei la un intermediar alilic → dimerizarea intermediarului alilic la diolefină → aromatizarea diolefinei (ciclizare-dehidrogenare). Eliminarea hidrogenului, ruperea legăturilor C—H, se produce sub influenţa oxigenului care este un acceptor de hidrogen. În cazul d. propenei au loc următoarele reacţii:

$$2\,CH_3-CH=CH_2+\frac{1}{2}\,O_2\longrightarrow$$

$$\longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2+H_2O$$

$$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2+O_2\longrightarrow C_6H_6+2\,H_2O$$

Ca produs secundar rezultă acroleina. Condiţiile de reacţie sînt: temperatura 475...550°C; fracţii molare de 0,2 pentru oxigen şi 0,6—0,8 pentru propenă; viteza volumară de 1,2—1,5 $s^{-1}$. Dintre sistemele catalitice studiate, rezultate bune s-au obţinut cu oxizi micşti pe bază de bismut: $Bi_2O_3\cdot P_2O_5$; $Bi_2O_3\cdot Sb_2O_4$, sau pe bază de oxizi: $In_2O_3$; $SnO_2$; $WO_3$; $V_2O_5$. În cazul utilizării catalizatorului pe bază de $In_2O_3$, mecanismul reacţiei de d. se postulează pe ipoteza coordinării moleculelor de propenă la cationul reţelei catalizatorului, care suferă procese de oxido-reducere sub influenţa hidrocarburii şi a oxigenului din mediul de reacţie. Mecanism specific reacţiilor de dehidrogenare oxidativă, cînd hidrogenul în interacţie cu acceptorul oxigen din reţea se elimină sub formă de $H_2O$ (v. *Catalizatori pentru dehidrogenare*), după cum rezultă din următoarea schemă de principiu:

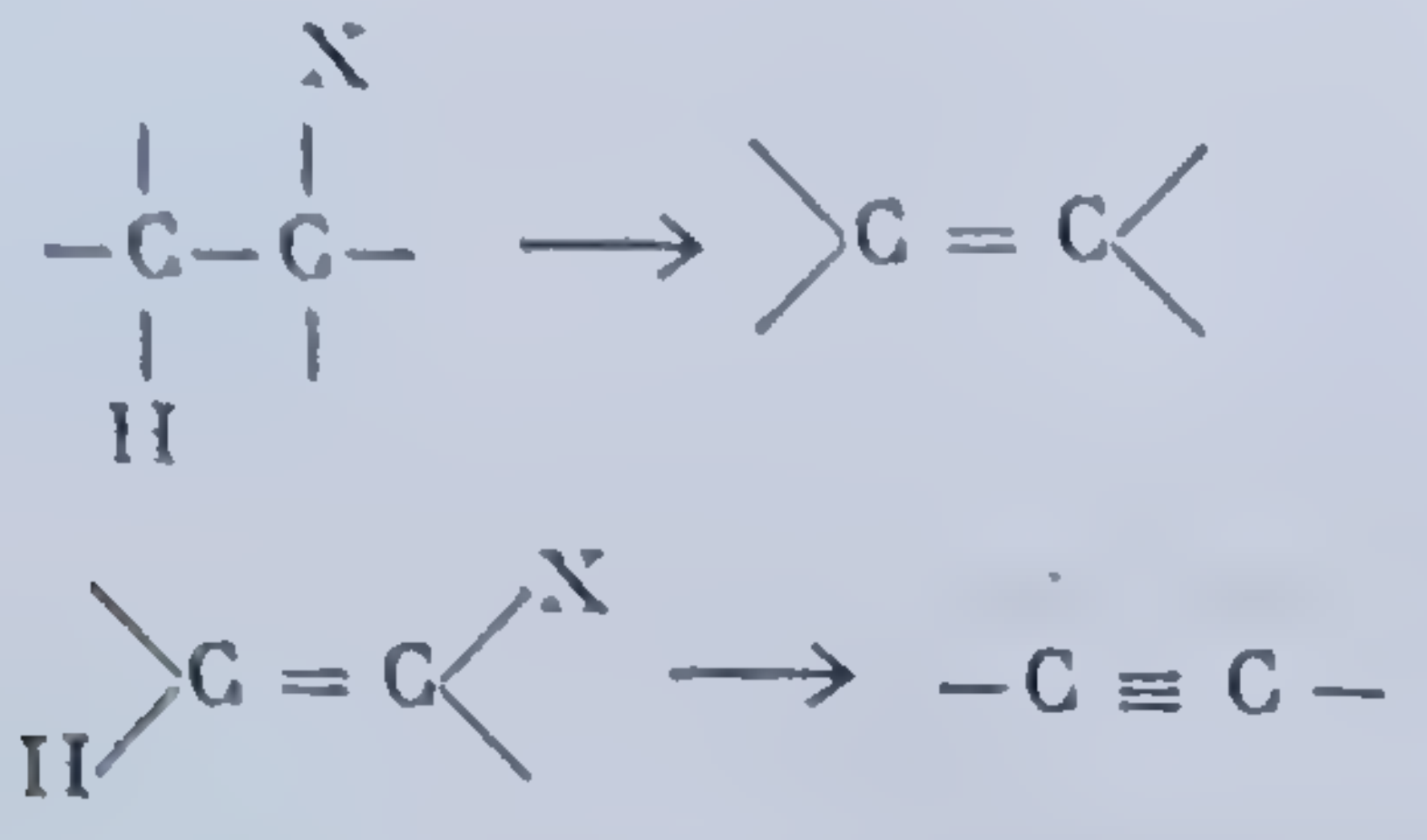


$H_3C-CH=CH_2$
$H_2C=CH-CH_3$
$O^{2-}-In^{3+}-O^{2-}$
$[H_2C{=}CH{=}CH_2 + CH_2{=}CH-CH_2]$
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$
$In^{3+}$
$2O^{2-}$
$+ In^{1+} + [2(OH)^-]$
$In^{1+} + 1/2O_2 \longrightarrow In^{3+} + O^{2-}$
$[2OH^-] \longrightarrow O^{2-} + H_2O$

(între paranteze drepte sînt notate stări adsorbite ipotetice). D. oferă posibilitatea sintezei hidrocarburilor aromatice sau alchilaromatice în principal din alchene cu 3—4 atomi de carbon.

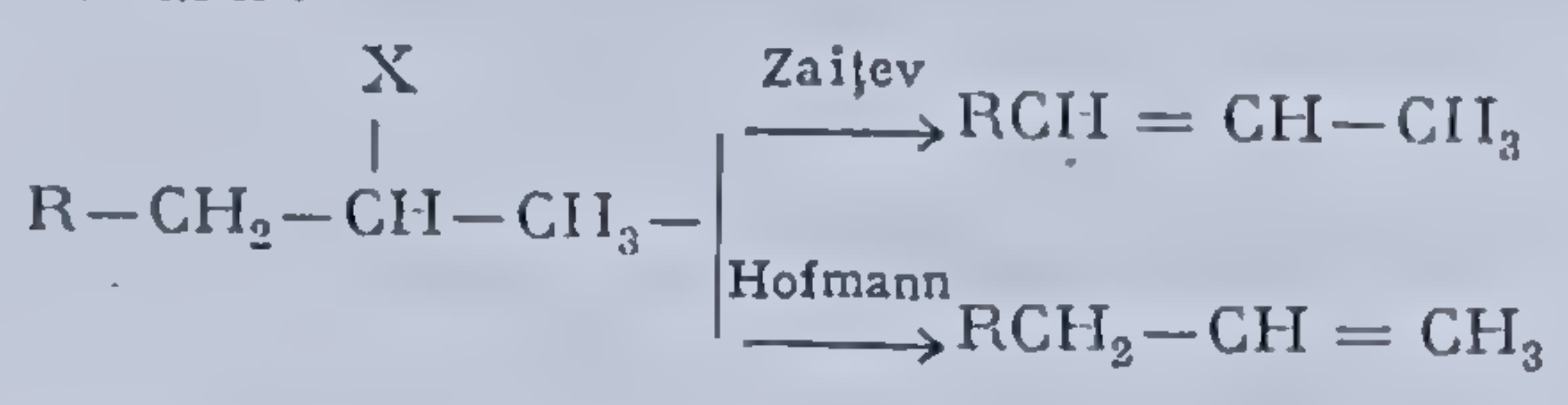
**DEHIDROGENARE** v. **CATALIZATORI PENTRU DEHIDROGENARE**

**DEHIDROHALOGENARE**, procedeu de eliminare a hidracizilor, în multiple variante, care conduce la compuși nesaturați. În funcție de structura substratului și condițiile de lucru aplicate pot rezulta alchene, alchine, diene conjugate, diverși compuși nesaturați. Reacțiile competitive posibile sînt substituția și transpoziția.



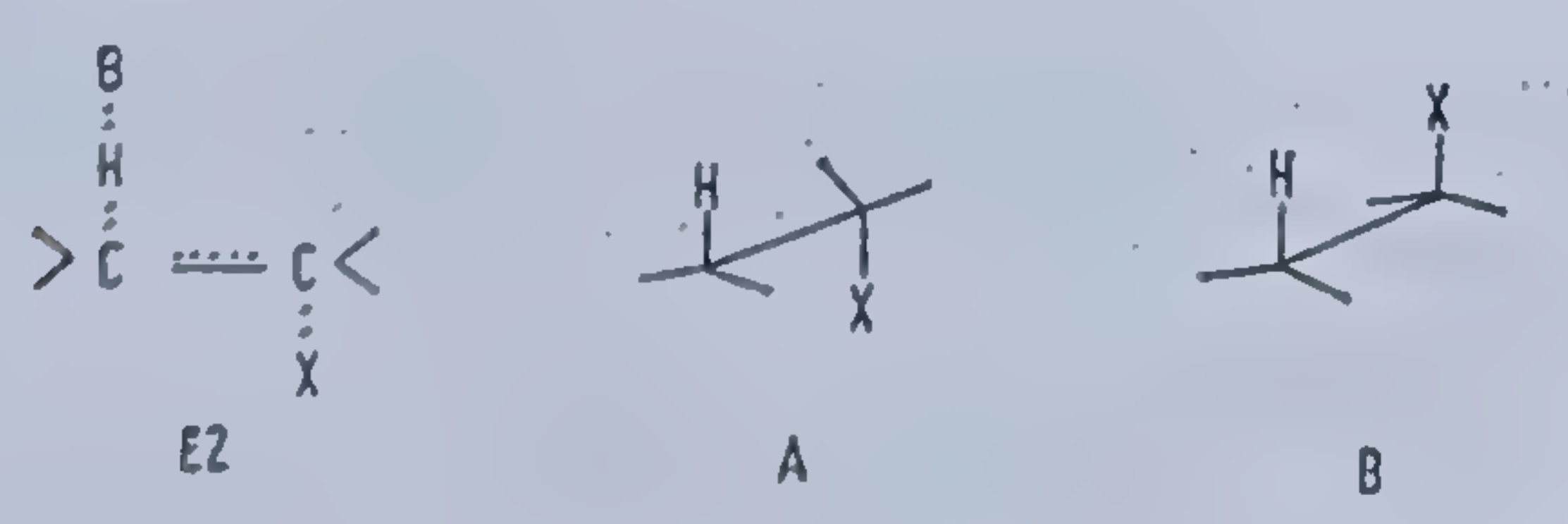
În general d. este favorizată de temperaturi de reacție ridicate, creșterea tăriei bazice a agentului de eliminare și creșterea împiedicării sterice a substratului sau a bazei.

**Mecanismul d. Probleme de orientare.** Substraturile secundare și terțiare nesimetrice pot genera amestecuri de alchene izomere. Formarea alchenei termodinamic stabilă, cu număr maxim de substituenți la dubla legătură, decurge conform regulii Zaițev; alchena mai puțin stabilă termodinamic, cu cei mai mulți atomi de hidrogen olefinici, rezultă conform regulii Hofmann:

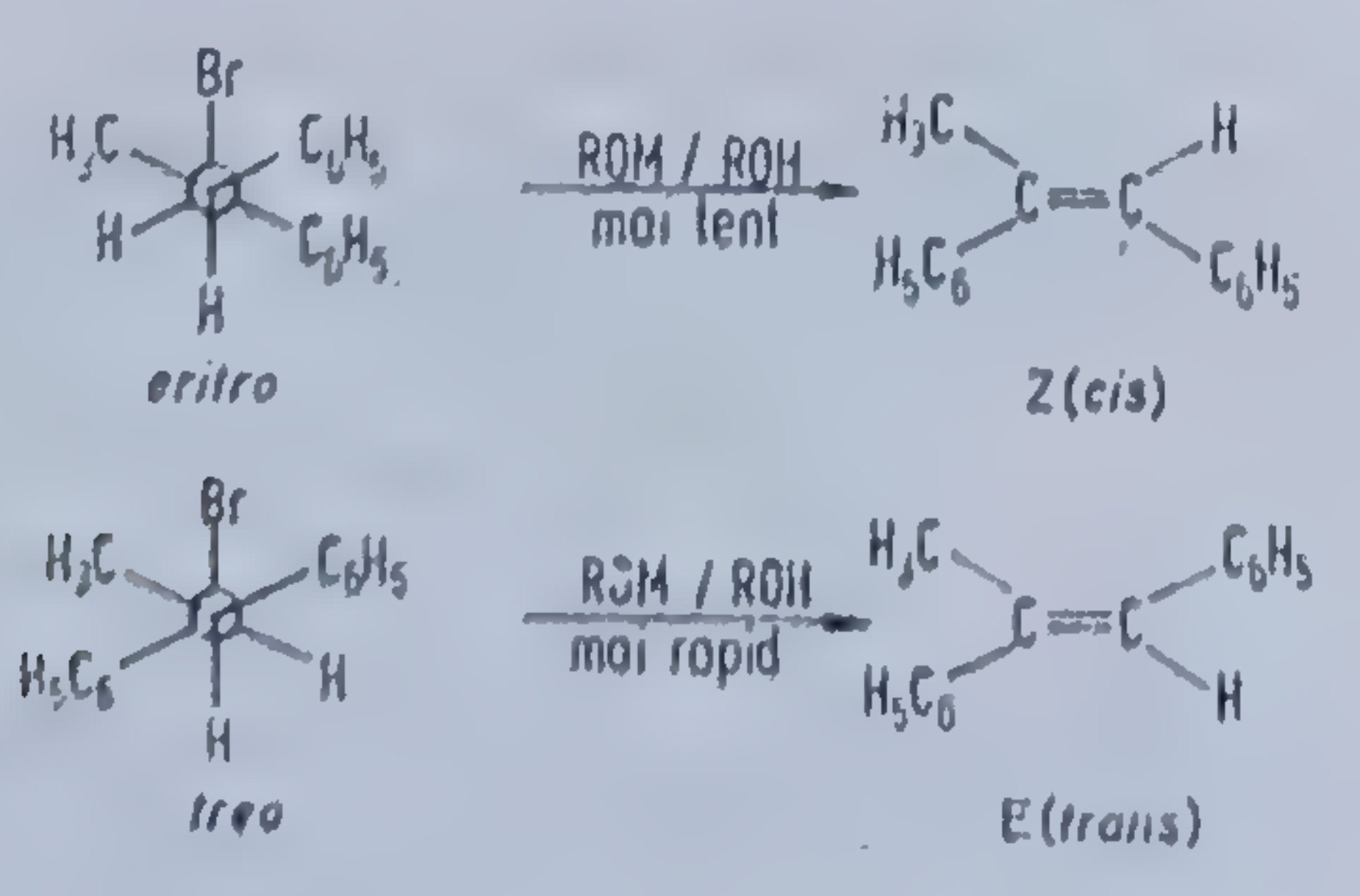


$$R-CH_2-\overset{X}{\overset{|}{C}}H-CH_3 \begin{cases} \xrightarrow{\text{Zaițev}} RCH=CH-CH_3 \\ \xrightarrow{\text{Hofmann}} RCH_2-CH=CH_3 \end{cases}$$

Clorurile, bromurile și în special iodurile urmează regula Zaițev (cu excepția unor sisteme împiedicate steric). Florurile se supun regulii Hofmann. Eliminarea poate decurge prin mecanisme de tip E2, E1, E2C și E1cB (v. *Eliminare*). În mecanismul E2, halogenul și protonul se elimină simultan. Protonul este extras de o bază tare $OH^-$, $OR^-$, $NH_2^-$. Dovada cea mai concludentă o constituie studiul stereochimiei eliminării. **D.** decurge stereospecific: în starea de tranziție cei cinci atomi, inclusiv baza, trebuie să fie în același plan. Există două conformații posibile: A — *anti*-periplanară și B — *sin*-periplanară. Eliminarea *anti*-periplanară este cea mai favorizată:

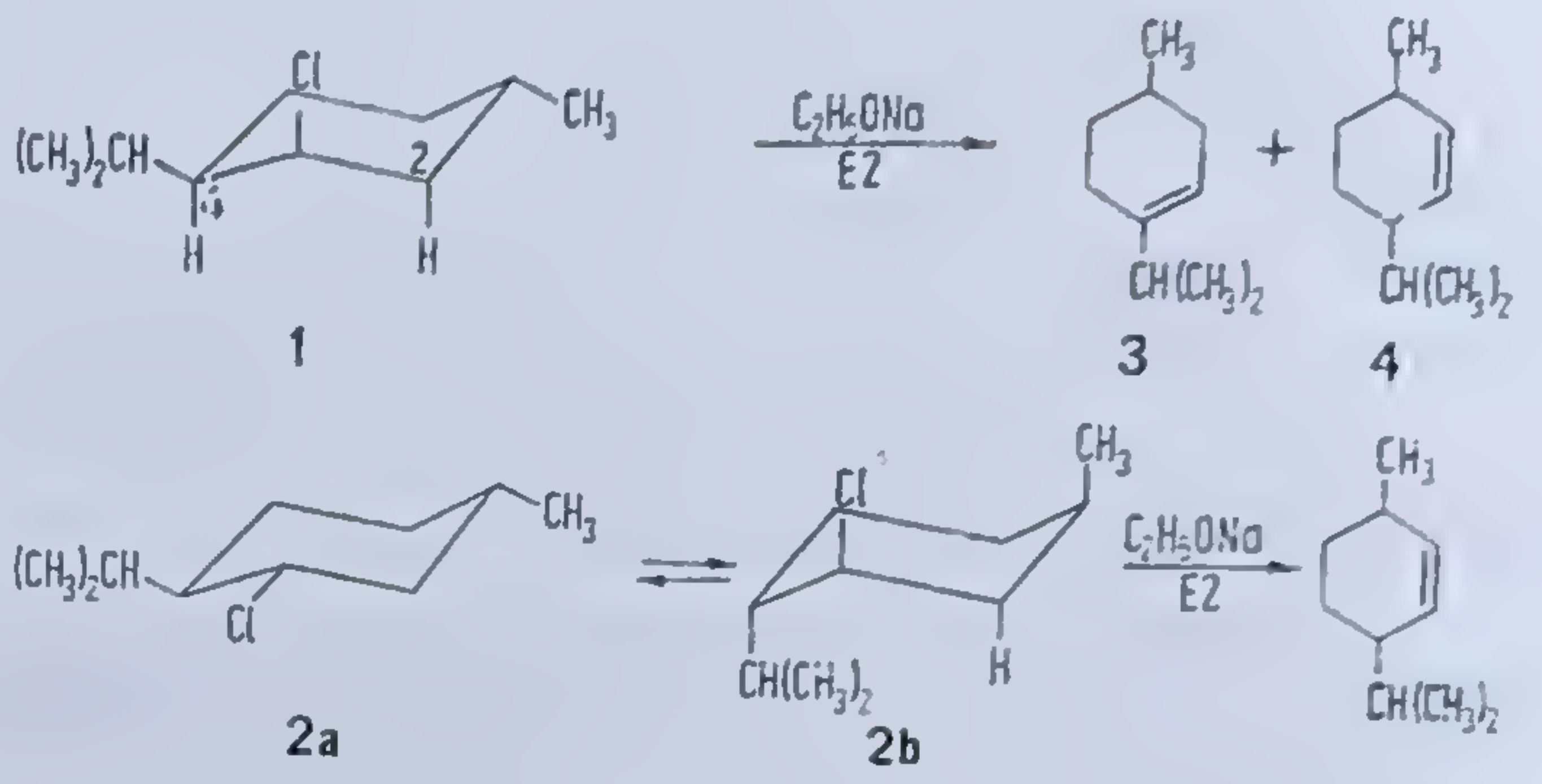


*Eritro*-1-bromo-1,2-difenilpropanul formează exclusiv Z-metil-stilben, iar izomerul *treo*, exclusiv E-metil-stilben.

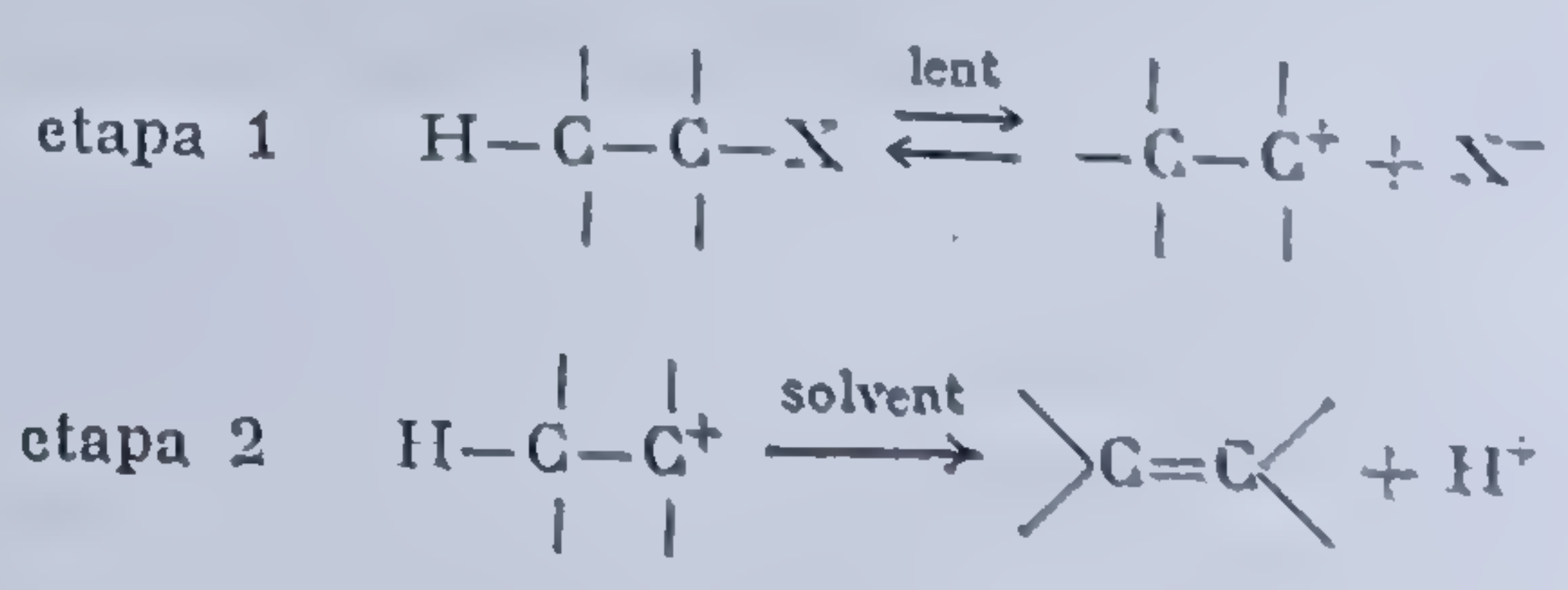


R = alchil; Me = metal alcalin

În sisteme ciclice există restricții suplimentare. Pentru realizarea conformației *anti*-periplanar este necesar ca ambii atomi care se elimină să fie axiali, chiar dacă în acest fel rezultă o conformație de energie mai înaltă. Astfel, clorura de neomentil **1** suferă **d.** în condiții E2 de cca 200 ori mai repede decît clorura de mentil **2**.



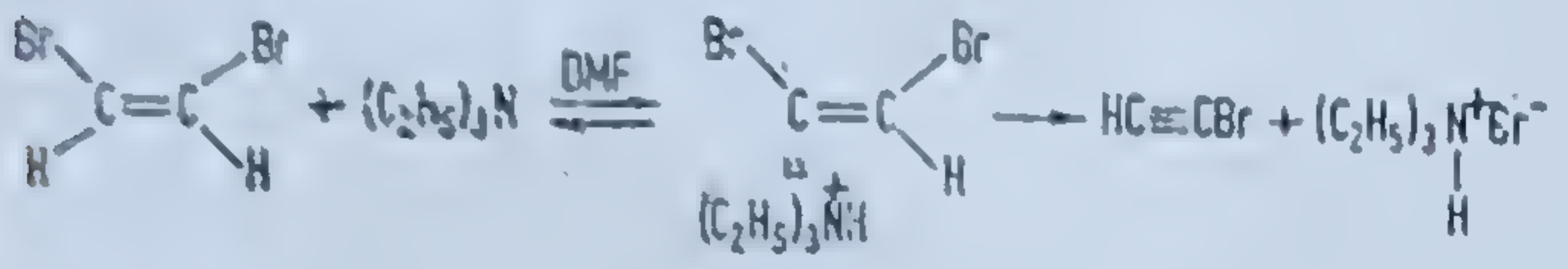
**D.** decurge lent la clorura de mentil deoarece există un singur atom de hidrogen β axial și numai în conformerul **2b**, mai puțin stabil. Se formează un singur produs de reacție, 2-mentena, **4**. Clorura de neomentil posedă în cea mai stabilă conformație clorul axial și doi atomi de hidrogen β axiali, la C-2 și C-4. Se formează cele două mentene izomere, 3-mentena **3** și 2-mentena **4** în raport 3 : 1. Eliminarea *anti* operează și la formarea triplei legături, de exemplu, din *cis*- și *trans*-$HOOC-CH=CCl-COOH$ rezultă $HOOC-C\equiv C-COOH$, dar izomerul *trans* reacționează de 50 ori mai rapid. Eliminarea *sin*-periplanară poate avea loc și chiar predomină cînd factori sterici împiedică formarea unei stări de tranziție *anti*-periplanare, cînd intervine un solvent nepolar sau cînd este permisă conformațional. De exemplu, la tratarea 7-brom-1,1,4,4-tetra-metil-ciclodecanului cu $KOC(CH_3)_3$ în benzen raportul eliminării *sin*/*anti* este de 55, la adăugarea unui eter coroană raportul scade la 0,12 (eterul îndepărtează ionul $K^+$ de lîngă anionul bazic $^-OC(CH_3)_3$ care poate acționa liber). În mecanismul E1 etapa determinantă de viteză este ionizarea substratului; ionul de carboniu format pierde rapid un proton din poziția β. Nu este necesară prezența unei baze.



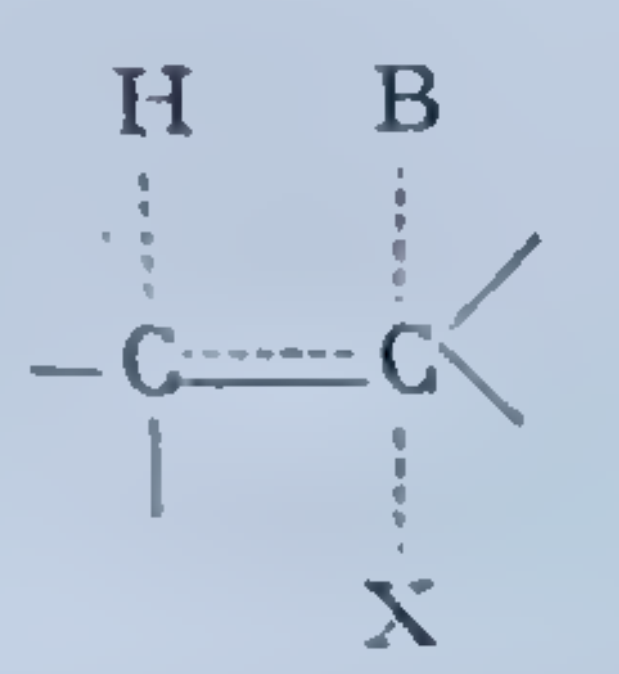
$$\text{etapa 1}\quad H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-X \overset{\text{lent}}{\rightleftarrows} -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^+ + X^-$$

$$\text{etapa 2}\quad H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}^+ \xrightarrow{\text{solvent}} {>}C=C{<} + H^+$$

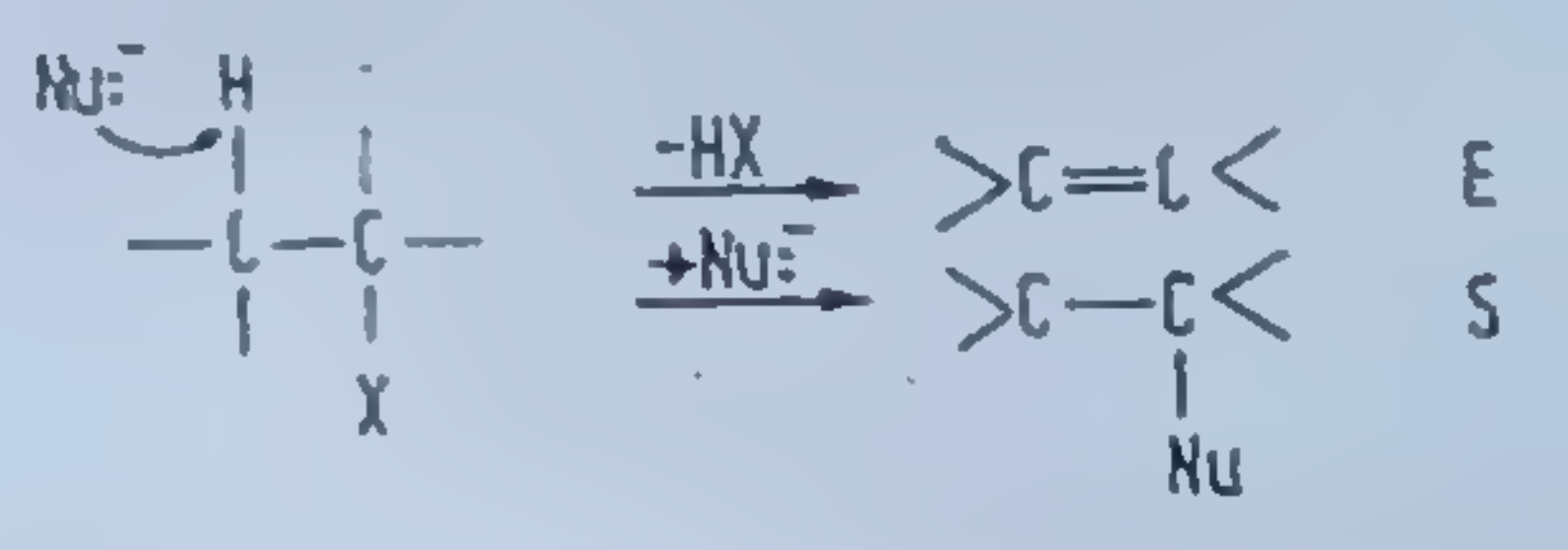
Orientarea eliminării este guvernată de regula Zaițev. Există cazuri în care operează regula Hofmann, și anume atunci cînd din motive sterice sau datorită apariției unor perechi de ioni, halogenul nu este complet îndepărtat în momentul în care legătura carbon-hidrogen începe să se rupă. Astfel, în condiții de eliminare E1, din 2-halo-1,2-difenilpropan $CH_3PhCXCH_2Ph$ se formează cca 50 % $CH_2=CPhCH_2Ph$ deși în produsul Zaițev $CH_3PhC=CHPh$ dubla legătură este conjugată cu ambele nuclee benzenice. Deoarece sînt implicați intermediari carbocationici este de așteptat ca în substraturi adecvate să apară transpoziții. Se formează predominant produsul Zaițev, dar poziția hidrogenului nu mai este un factor determinant. De exemplu, clorura de mentil formează în condiții E1 un amestec de 68 % 2-mentenă și 32 % 3-mentenă în timp ce prin E2 rezultă exclusiv 2-mentenă. În mecanismul E1cB protonul pleacă primul formînd un carbanion din care se elimină apoi halogenul. Substratul trebuie să posede hidrogen acid (datorat prezenței unei grupe atrăgătoare de electroni), să stabilizeze carbanionul (de exemplu, halogenuri β-aril aromatice) și halogen nereactiv (de exemplu vinilic). În mecanism E1cB apare rar problema orientării deoarece grupa atrăgătoare de electroni din poziția β determină poziția dublei legături. De exemplu, 1,2-dibromoetena elimină HBr la tratare cu $N(C_2H_5)_3$ prin intermediul unui carbanion aflat în pereche de ioni cu baza protonată :



În halogenuri de β-aril, valorile pozitive Hammet ρ cresc odată cu scăderea ușurinței de eliminare a halogenului: X = I, 2,07 : Br, 2,14 ; Cl, 2,61 ; F, 3,12 și cu ponderea mecanismului E1cB. Anumite halogenuri de alchil suferă mai rapid d. la tratare cu baze slabe în solvenți aprotici polari (mecanism E2C) decît în prezența bazelor tari ($RO^-$ în ROH, mecanism E2). În starea de tranziție, baza, nucleofil puternic, interacționează mai mult cu atomul de carbon din α decît cu protonul din β. Eliminarea decurge *anti* și urmează regula Zaițev. Reactivitatea substratului crește în ordinea primar > > secundar > terțiar, exact opus celei din mecanismul E2 :



La eliminarea solvolitică reacția de substituție are o pondere importantă. Concurența d./substituție este determinată, în special, de bazicitatea solventului și reactivitatea agenților nucleofili prezenți în soluție :



Ramificarea catenei în poziție β față de halogen și creșterea temperaturii favorizează d. Natura halogenului nu influențează raportul d./substituție. În condiții pirolitice eliminarea decurge diferit de mecanismele discutate anterior deoarece nu sînt prezente nici baza, nici solventul. Pot apărea două mecanisme. Primul tip de mecanism implică o stare de tranziție ciclică de 4, 5 sau 6 atomi (Ei) în care atomii H și X pleacă aproximativ în același timp. D. trebuie să fie *sin*-coplanară pentru stările de tranziție de 4 și 5 atomi, dar coplanaritatea nu este necesară în cele de 6 atomi. Sînt dovezi că legătura C—X se rupe mai rapid decît C—H și deci starea de tranziție are și caracter de ion de carboniu, de exemplu, viteza de reacție crește în ordinea I> Br> Cl, iar vitezele relative în piroliza la 300°C sînt : bromură de etil : 1 ; bromură de izopropil : 280 ; bromură de *terț*-butil : 78 000. α-Bromofeniletanul reacționează cu aproximativ aceeași viteză ca bromura de *terț*-butil, pe cînd β-bromo-feniletanul reacționează puțin mai repede ca bromura de etil. Al doilea tip de mecanism în piroliză implică apariția radicalilor liberi :

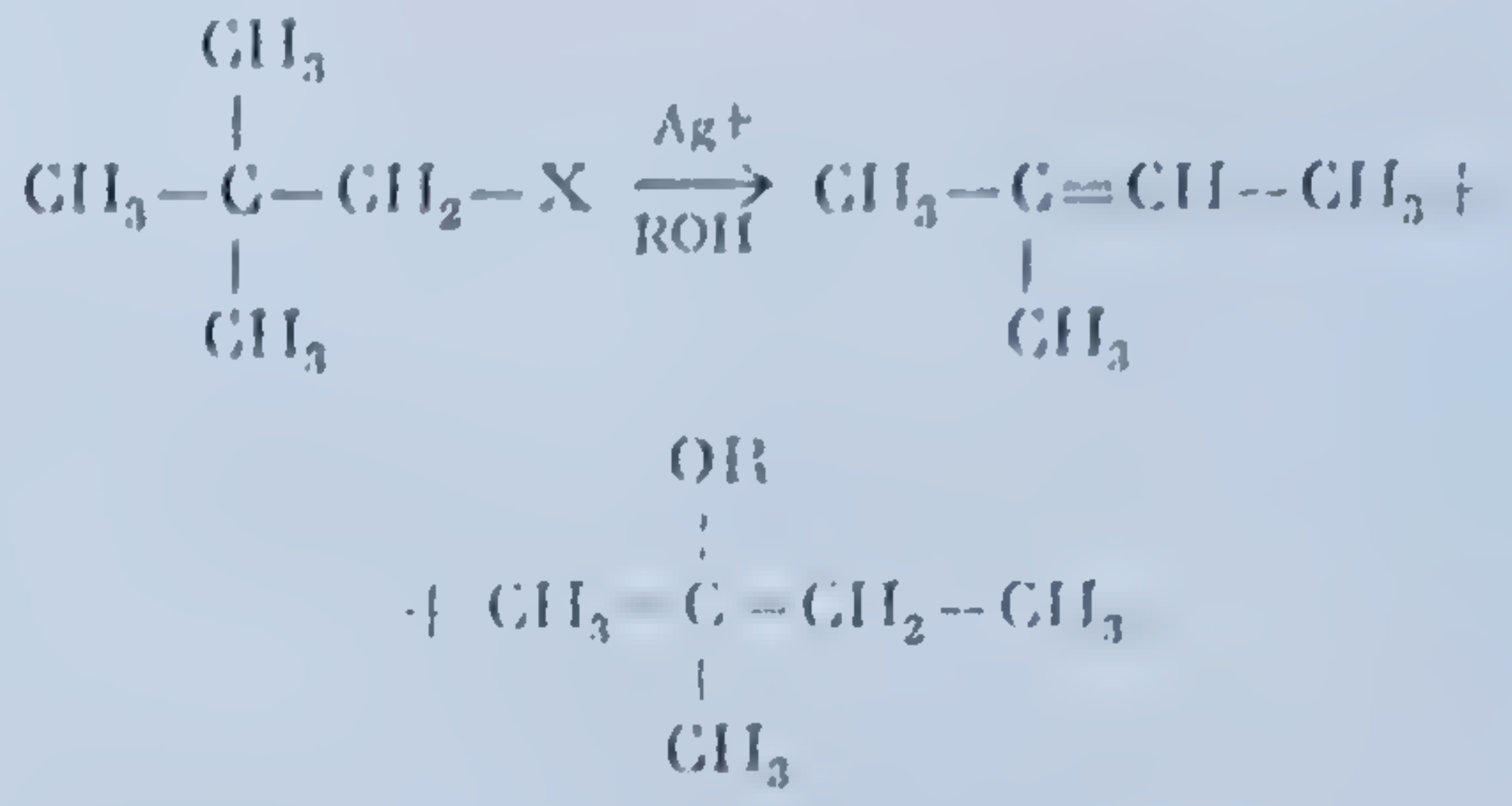
Inițiere $R_2CHCH_2X \rightarrow R_2CHCH_2\cdot + X\cdot$

Propagare $R_2CHCH_2X + X\cdot \rightarrow R_2\dot{C} - CH_2X + HX$

$R_2\dot{C}-CH_2X \rightarrow R_2C = CH_2 + X\cdot$

Întrerupere $2\,R_2\dot{C}CH_2X \rightarrow R_2C = CH_2 + R_2CXCH_2X$

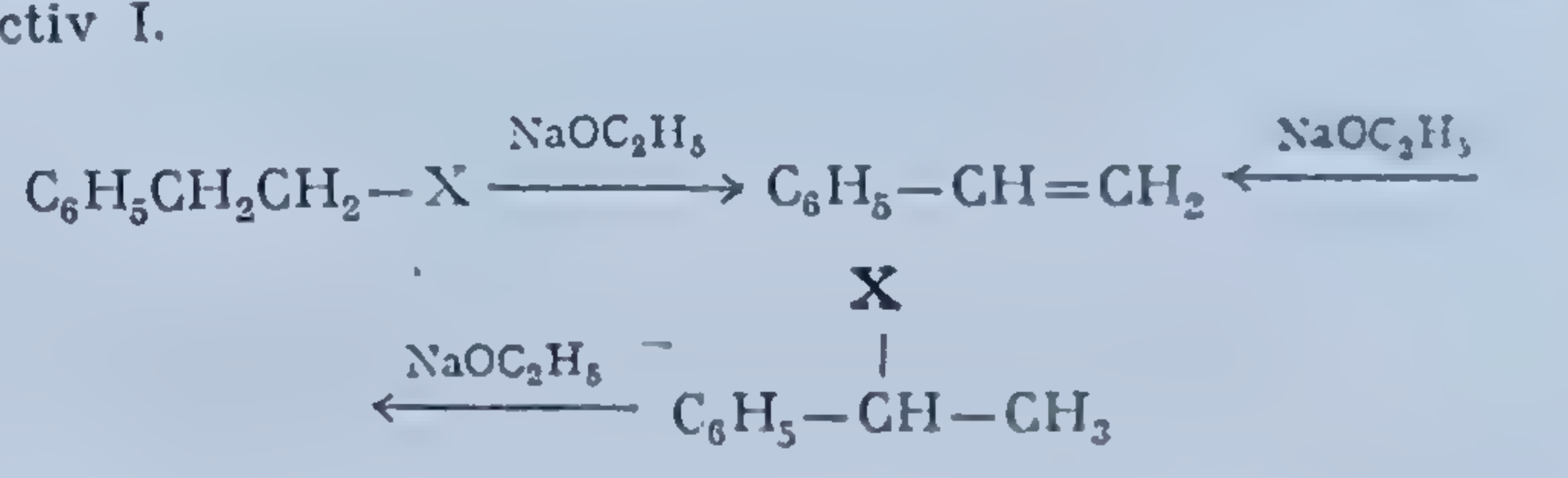
Acest mecanism este întîlnit în piroliza polihalogenurilor și a monohalogenurilor primare. Uneori d. este însoțită de modificarea scheletului. Este binecunoscută transpoziția în sistemul neopentilic. Atomul de halogen (nereactiv) se disloculește în prezența ionilor $Ag^+$, atît alchena, cît și produsul de substituție avînd scheletul transpus :



$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-X \xrightarrow[ROH]{Ag^+} CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_3 + CH_3-\underset{CH_3}{\overset{OR}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3$$

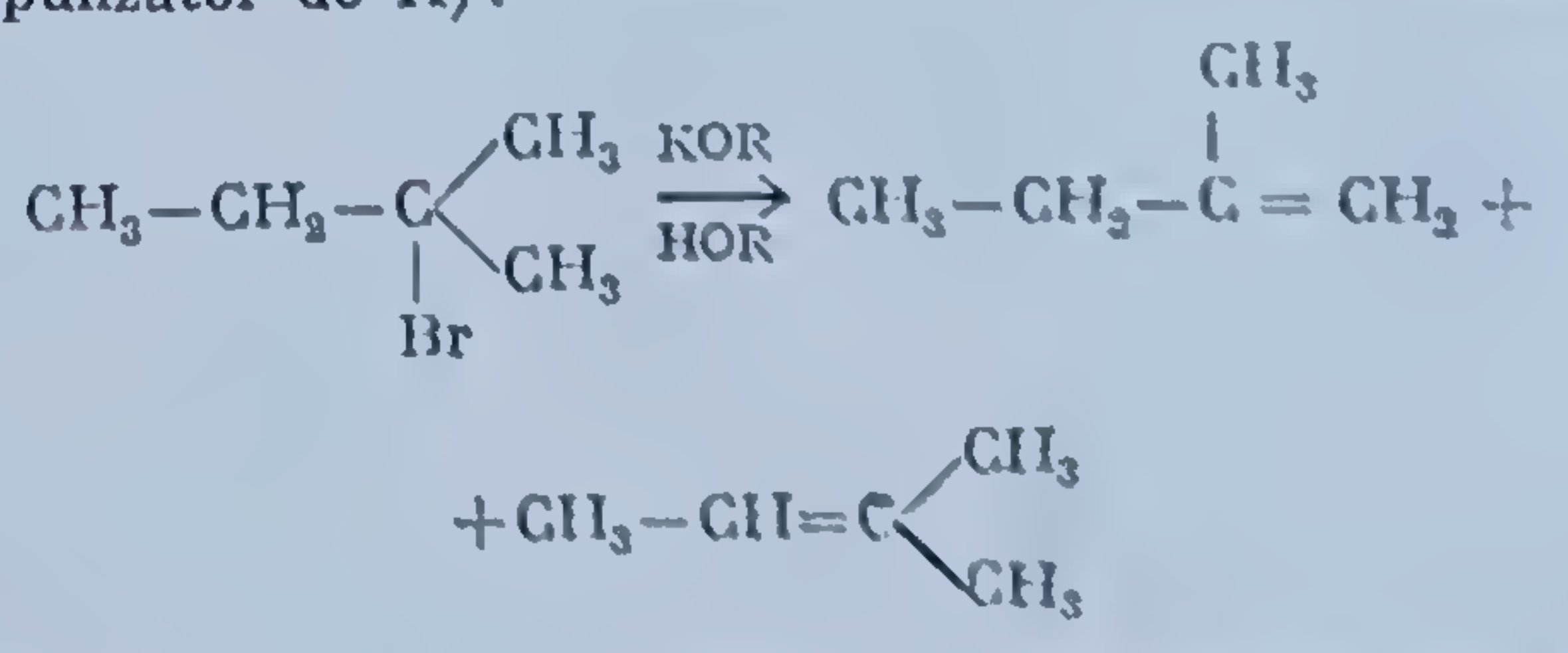
**Agenți de d.** Există o largă varietate de compuși care pot fi utilizați în d. : hidroxizi alcalini, alcoolați, enolați și mercaptide ; amine, amidine, amide și amiduri alcaline ; săruri metalice. Eliminarea poate fi realizată și în condiții solvolitice sau pirolitice.

— *Hidroxizi alcalini, alcoolați, enolați și mercaptide.* Hidroxidul de potasiu în alcool fierbinte este baza cea mai frecvent folosită. Se utilizează și solvenți nepolari aprotici (benzen, toluen) și polari aprotici (DMSO, DMF sau tris-dimetilamida acidului fosforic HMPA). Natura halogenului determină viteza procesului. Astfel, halogenurile de β-ariletil trec în stiren, la tratare cu $NaOC_2H_5$, cu viteze relative de 1 : 68 : 4600 : 26 600 pentru X variind de la F, Cl, Br și respectiv I.

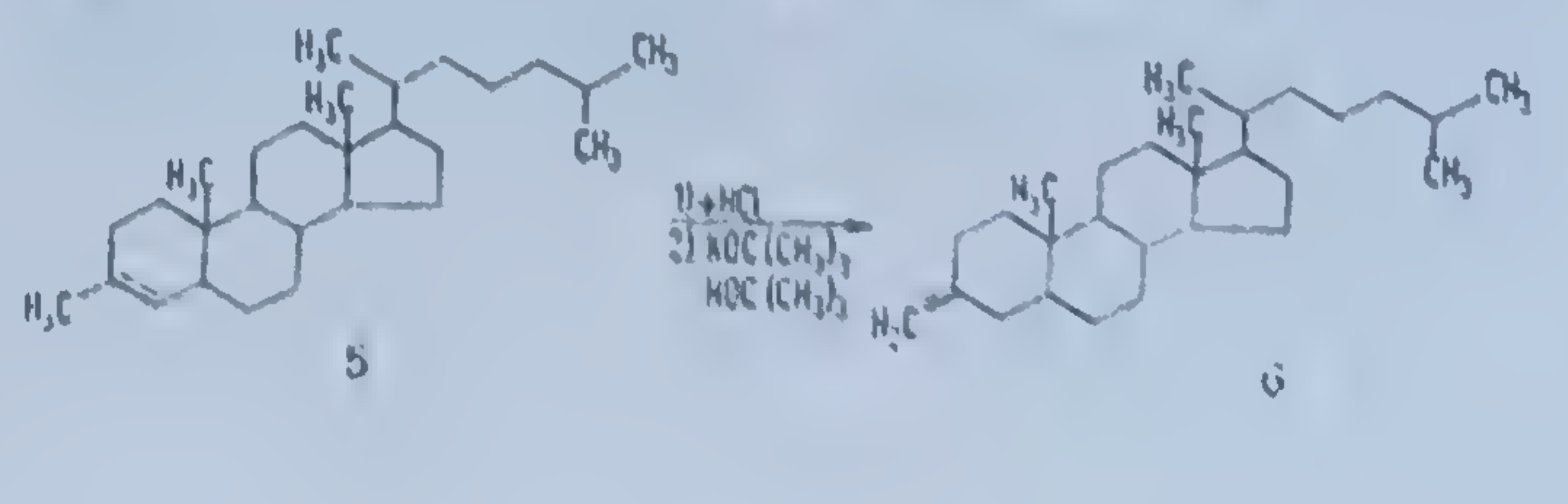


$$C_6H_5CH_2CH_2-X \xrightarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5-CH=CH_2 \xleftarrow{NaOC_2H_5} C_6H_5-\overset{X}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

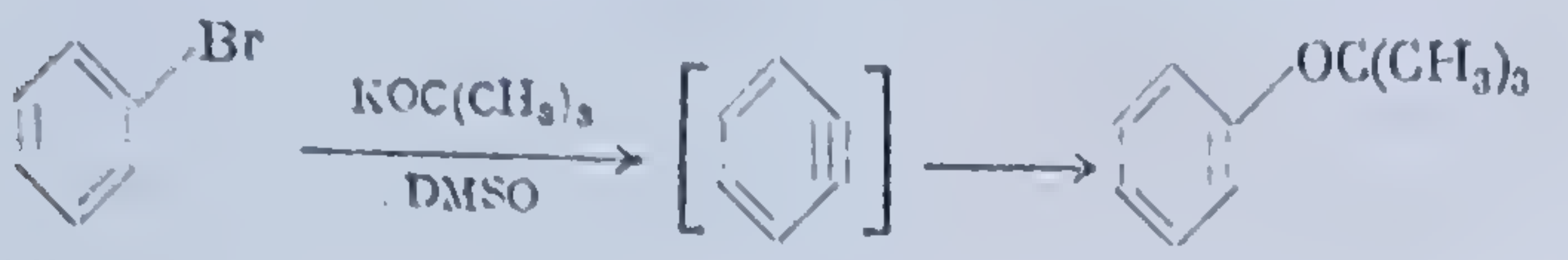
Halogenurile de α-arilalchil și cele terțiare au o reactivitate medie. De exemplu, β-bromo-1-feniletanul se d. la stiren de 350 ori mai repede decît β-halogenura izomeră. Creșterea împiedicării sterice a bazei și/sau solventului au ca efect obținerea predominantă a alchenei Hofmann. Astfel, pe cînd $KOC_2H_5$ orientează d. spre alchena cea mai substituită, $KOC(CH_3)_3$ formează alchena marginală. Din 2-bromo-2-metilbutan rezultă 2-metil-butena-1 în proporție de 29% în etanol, 72% în *terț*-butanol și 89% în trietilcarbinol (baza fiind alcoolatul corespunzător de K) :



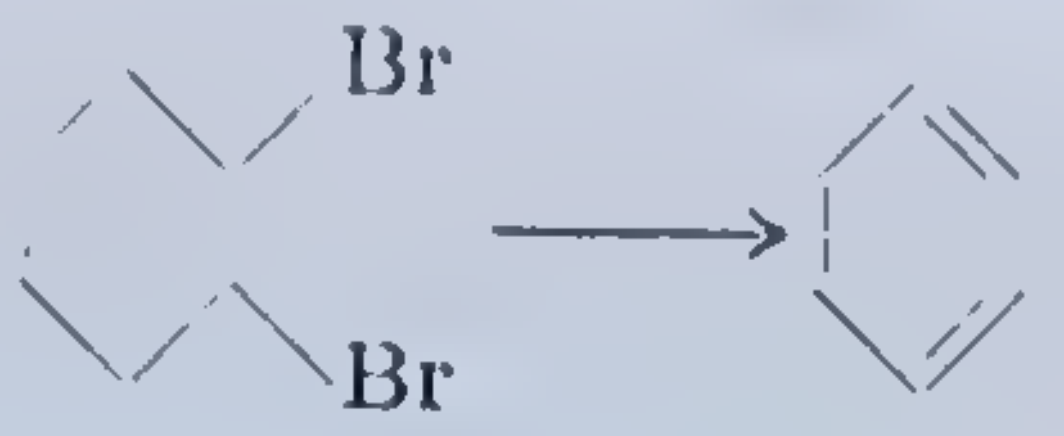
Această comportare este utilizată la izomerizarea unor 2-alchene speciale în 1-alchene, prin adiție Markovnikov urmată de eliminare cu alcoolați voluminoși. De exemplu, 3-metilcolestena-2 (5) se transformă în 2-metilencolestan (6).



Halogenurile aromatice suferă la tratare cu baze tari reacții succesive de d. și adiție în care se formează intermediar arine. (v. *Dehidrobenzen*). Eliminarea decurge obligatoriu *sin*-periplanar. Generarea benzenului din brombenzen și *terț*-butoxid de K/*terț*-butanol în DMSO poate explica izolarea *terț*-butileterului :



Dihalogenurile vicinale suferă o dublă d. trecînd, atunci cînd este posibil, în diena conjugată corespunzătoare. 1,3-Ciclohexadiena se formează din 1,2-dibromciclohexan la încălzire cu hidroxid de sodiu sau cu *terț*-butoxid de K :

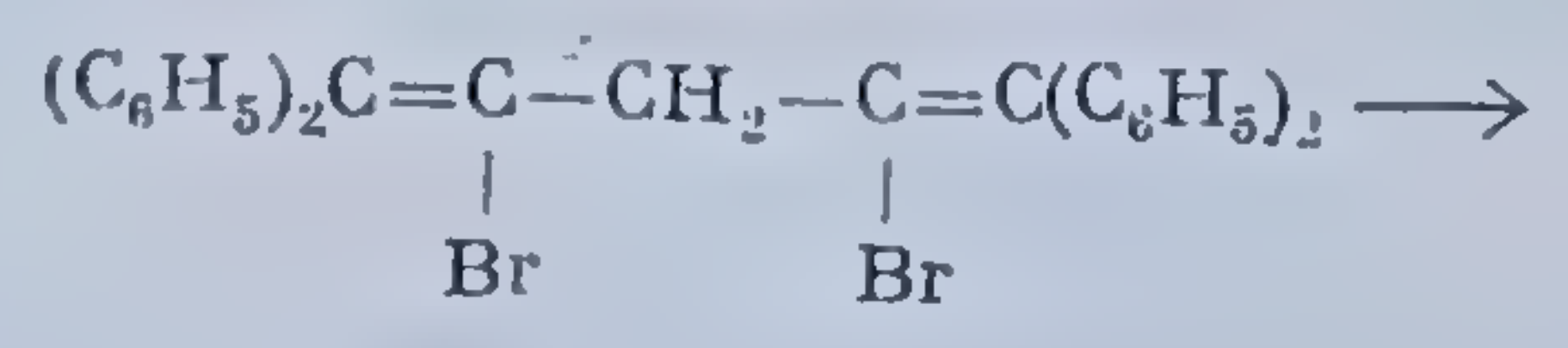


Derivații dihalogenați geminali și acei derivați vicinali care nu pot forma diene conjugate elimină hidracid eliberînd acetilene. Aceasta este metoda generală și cea mai importantă de introducere a triplei legături într-o moleculă. Condițiile necesare sînt drastice în ceea ce privește tăria bazei și temperatura, dar cele stereochimice sînt aceleași deoarece predomină eliminarea *anti*.

*Trans*-stilbenul adiționează brom, iar produsul încălzit la temperatura ridicată cu KOH în alcool sau solvenți aprotici dipolari trece în tolan :

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 \xrightarrow[2)\ KOH]{1)\ +Br_2} C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$$

Anumiți derivați 1,3-dihalogenați, care nu pot forma diene, conduc la alene. Astfel, tetrafenilalena **8** rezultă din 1,3-dihalogenura **7** cu KOH alcoolic în DMF :



$$(C_6H_5)_2C=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=C(C_6H_5)_2 \longrightarrow$$

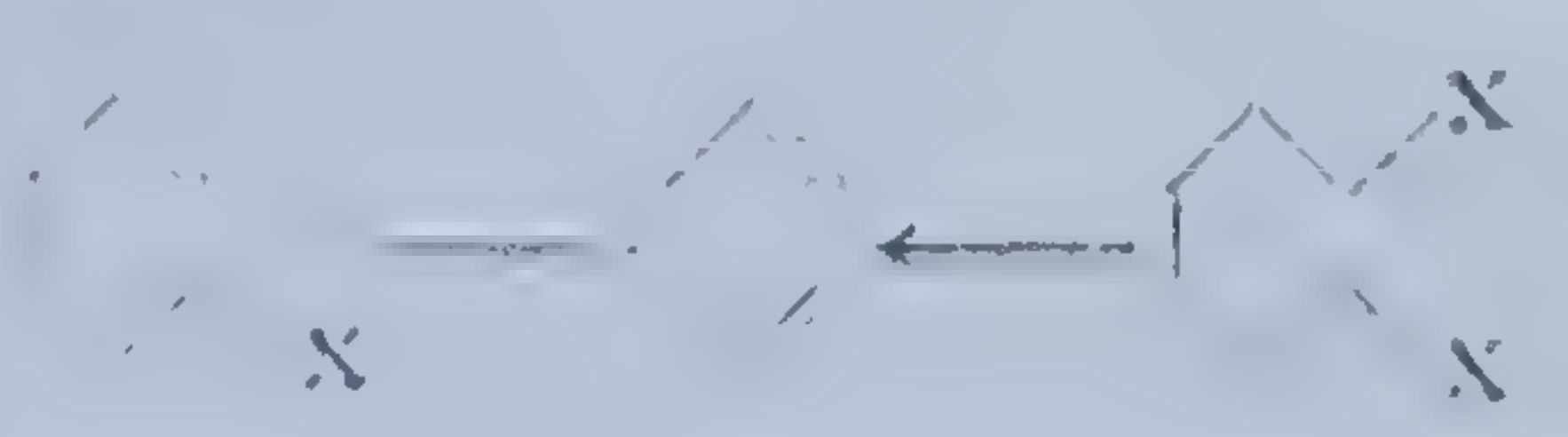
**7**

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2C=C=C=C=C(C_6H_5)_2$$

**8**

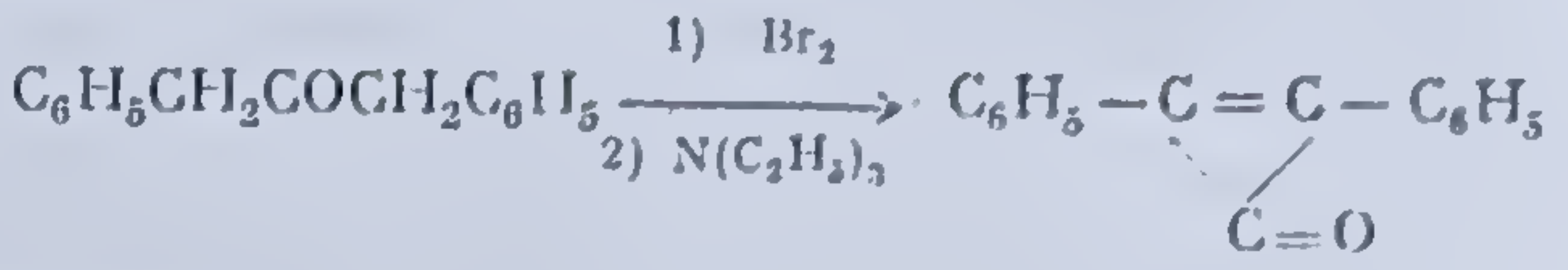
Enolații se comportă analog alcoolaților. Tioalcoolații și tiofenolații au uneori acțiune mai rapidă decît alcoolații ($k\,NaSC_2H_5/k\,NaOC_2H_5 \simeq 10$). Dezavantajul îl constituie tendința de a forma în cantitate mai mare produși de substituție, tioeteri. Utilizarea mercaptidelor se justifică numai cînd amestecul de reacție are altă compoziție decît cel format la folosirea alcoolaților ca agenți d.

— *Amine, amidine, amide și amiduri alcaline*. Există o mare varietate de amine utilizate ca agenți de d., de la amoniac pînă la săruri cuaternare de amoniu sau amine heteroaromatice de tipul piridinei, colidinei, chinolinei și chiar carbazolului. În timp ce halogenurile de alchil terțiar suferă practic exclusiv eliminare indiferent de amina folosită, halogenurile de alchil primar și secundar necesită amine care să nu poată funcționa decît ca acceptor de protoni. *terț*-Butilamina, deși amină primară, este mai reactivă chiar decît *terț*-butoxidul de K și mult mai eficientă decît etoxidul de K. De o deosebită valoare preparativă sînt etil-diizopropilamina și etil-diciclohexilamina, amine terțiare care nu pot suferi alchilări (de exemplu, în sinteze de eteri vinilici din α-cloreteri). Dimetilanilina este folosită la eliminări din halogenuri alilice (de exemplu 3-clorociclohexenă alături de *terț*-butilhipoclorit și dibenzoil peroxid :



Ciclohexadiena rezultă la fierbere în chinolină sau tributilamină a 3-bromociclohexenei sau 1,2-dibromociclohexanului. Trietilamina este eficientă la generarea difenilcetenei din cloruri acide și a difenilciclopropenonei din α, α′-dibenzilcetonă :

$$(C_6H_5)_2CH-COCl \xrightarrow[eter]{N(C_2H_5)_3} (C_6H_5)_2C=C=O$$

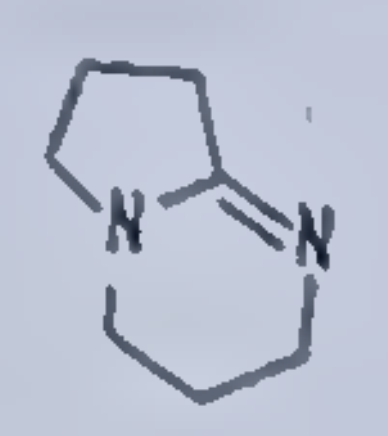


$$C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5 \xrightarrow[2)\ N(C_2H_5)_3]{1)\ Br_2} C_6H_5-C=C-C_6H_5 \text{ (punte } C=O\text{)}$$

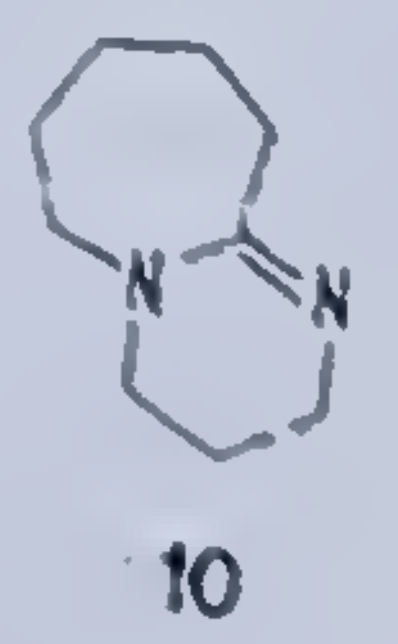
Di*terț*-butilciclopropenona rezultă din dineopentil cetona corespunzătoare, agent de eliminare fiind $KOC(CH_3)_3$. Piridina conduce la produși de eliminare Hofmann, raportul între izomerii *trans/cis* fiind mare. Colidina este o bază superioară piridinei în eliminări ; cu un adaos de 4% 3,5-butidină se utilizează la sinteza carotinoidelor polienice. Sărurile de tetra-alchil amoniu sînt reactivi eficienți de d. cu obținere de alchene Zaițev ; de exemplu clorura de tetraetilamoniu, florura de tetra-*n*-butilamoniu în DMF sau chiar în acetonă sau benzen ; bromura de tetra-*n*-butilamoniu în acetonă cu 2,6-lutidină. Fluorura de tetraetilamoniu în acetonitril sau hidroxidul de benzil-trimetil amoniu sînt eficienți în d. unor substraturi adecvate pînă la acetilena corespunzătoare. Reacția decurge la încălzire în benzen sau piridină. Nu se izolează alene. Oxidul de etenă în prezența bromurii de *n*-butiltrimetilamoniu permite sinteze de halogenuri vinilice din 1,2-dihalogenuri :

$$BrCH_2-CH_2Br \rightarrow CH_2=CH-Br$$

Dimetilfosfatul de tetrametilamoniu$(CH_3O)_2PO_2^-N(CH_3)_4^+$ în DMF sau acetonitril, mesilatul de benziltrimetilamoniu, ca și 2,4-dinitrofenilhidrazina și etoxicarbonilhidrazida ($NH_2-NHCOOC_2H_5$) sînt folosiți în eliminări delicate (de exemplu, din α-halogeno-ceto-steroizi). Deosebit de ușor decurg d. cu amidine biciclice de tipul 1,5-diaza-biciclo [4.3.0] nonena-5 (DBN) **9** și 1,8-diaza-biciclo [5.4.0] undecena-7 (DBU) **10** din halogenuri secundare. Se obțin în condiții blînde poliene și poliine conjugate (de exemplu, acetatul vitaminei A).

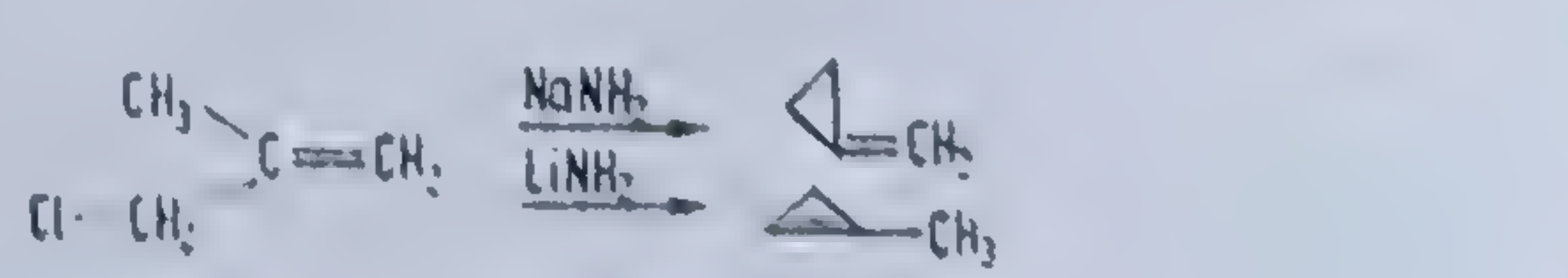


9



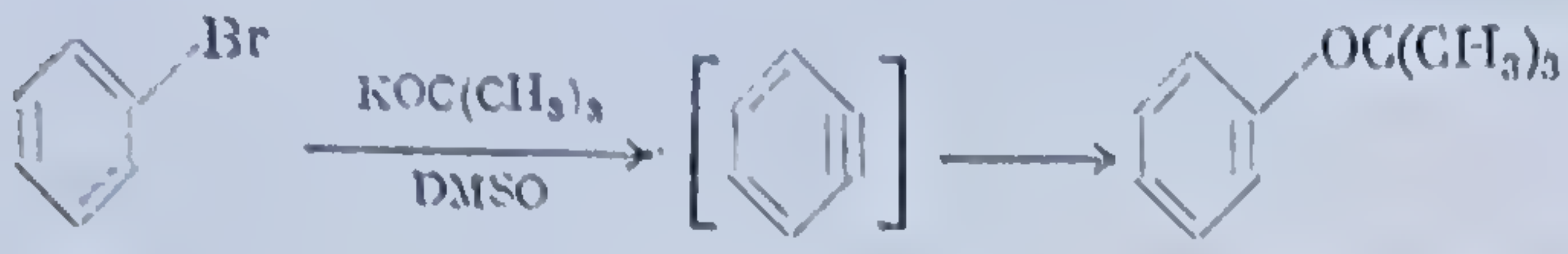
10

Ca agenți de d. se pot folosi și amide ca dimetilformamida dar deosebit de activă este tris-dimetilamida acidului fosforic (HMPA). Astfel, halogenurile de alchili primari suferă d. la 1-alchene (69%) netranspuse la cca 200°C numai cu HMPA. Amidurile alcaline sînt baze mai puternice și pot produce d. avansate. Studii sistematice nu s-au efectuat. Clorura de metalil tratată cu amidură de litiu formează 1-metilciclopropenă (40%) și cu amidură de Na și *terț*-butoxid de K, metilenciclopropan :

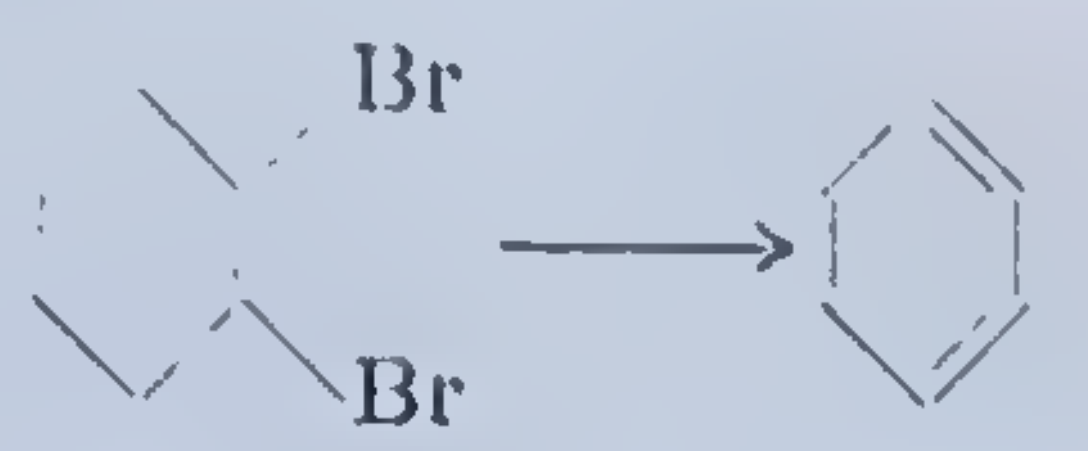


Foarte eficient acționează amidurile de Na sau K în amoniac lichid ; rezultă alchene sau alchine (cea mai eficientă bază pentru sinteza triplei legături). Cînd este posibil predomină

Halogenurile aromatice suferă la tratare cu baze tari reacții succesive de **d.** și adiție în care se formează intermediar arine. (v. *Dehidrobenzen*). Eliminarea decurge obligatoriu *sin*-periplanar. Generarea benzenului din brombenzen și *terț*-butoxid de K/*terț*-butanol în DMSO poate explica izolarea *terț*-butileterului :



Dihalogenurile vicinale suferă o dublă **d.** trecînd, atunci cînd este posibil, în diena conjugată corespunzătoare. 1,3-Ciclohexadiena se formează din 1,2-dibromciclohexan la încălzire cu hidroxid de sodiu sau cu *terț*-butoxid de K :

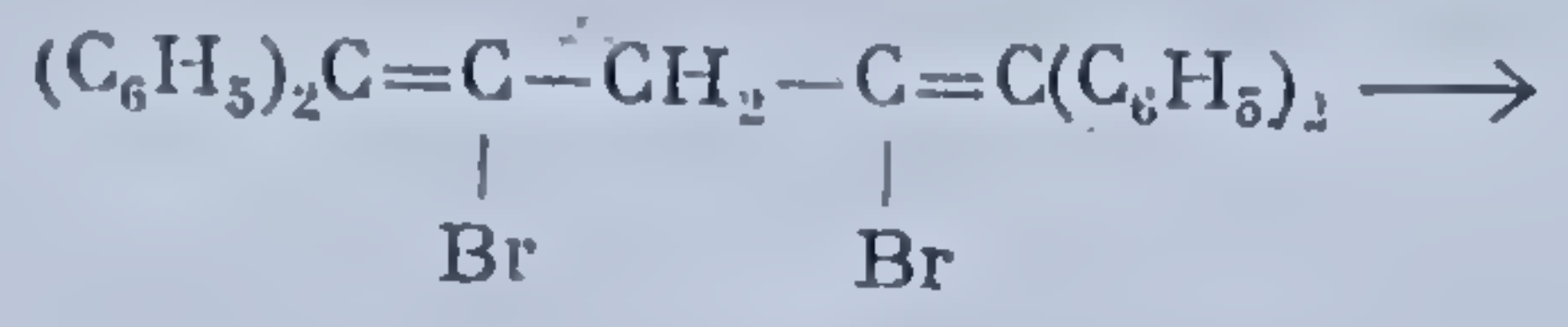


Derivații dihalogenați geminali și acei derivați vicinali care nu pot forma diene conjugate elimină hidracid eliberînd acetilene. Aceasta este metoda generală și cea mai importantă de introducere a triplei legături într-o moleculă. Condițiile necesare sînt drastice în ceea ce privește tăria bazei și temperatura, dar cele stereochimice sînt aceleași deoarece predomină eliminarea *anti*.

*Trans*-stilbenul adiționează brom, iar produsul încălzit la temperatura ridicată cu KOH în alcool sau solvenți aprotici dipolari trece în tolan :

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 \xrightarrow[2)\ KOH]{1)\ +Br_2} C_6H_5-C\equiv C-C_6H_5$$

Anumiți derivați 1,3-dihalogenați, care nu pot forma diene, conduc la alene. Astfel, tetrafenilalena **8** rezultă din 1,3-dihalogenura **7** cu KOH alcoolic în DMF :



$$(C_6H_5)_2C=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=C(C_6H_5)_2 \longrightarrow$$

**7**

$$\longrightarrow (C_6H_5)_2C=C=C=C=C(C_6H_5)_2$$

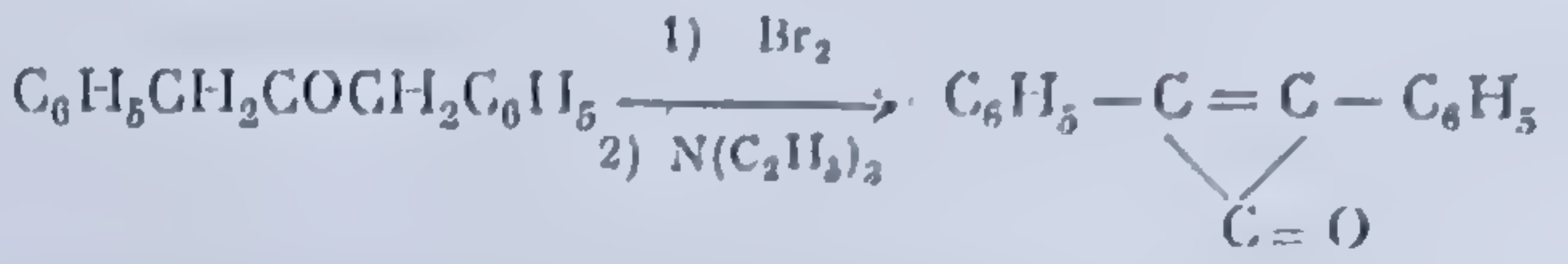
**8**

Enolații se comportă analog alcoolaților. Tioalcoolații și tiofenolații au uneori acțiune mai rapidă decît alcoolații ($k\ NaSC_2H_5/k\ NaOC_2H_5 \simeq 10$). Dezavantajul îl constituie tendința de a forma în cantitate mai mare produși de substituție, tioeteri. Utilizarea mercaptidelor se justifică numai cînd amestecul de reacție are altă compoziție decît cel format la folosirea alcoolaților ca agenți **d.**

— *Amine, amidine, amide și amiduri alcaline.* Există o mare varietate de amine utilizate ca agenți de **d.**, de la amoniac pînă la săruri cuaternare de amoniu sau amine heteroaromatice de tipul piridinei, colidinei, chinolinei și chiar carbazolului. În timp ce halogenurile de alchil terțiar suferă practic exclusiv eliminare indiferent de amina folosită, halogenurile de alchil primar și secundar necesită amine care să nu poată funcționa decît ca acceptor de protoni. *terț*-Butilamina, deși amină primară, este mai reactivă chiar decît *terț*-butoxidul de K și mult mai eficientă decît etoxidul de K. De o deosebită valoare preparativă sînt etil-diizopropilamina și etil-diciclohexilamina, amine terțiare care nu pot suferi alchilări (de exemplu, în sinteze de eteri vinilici din α-cloreteri). Dimetilanilina este folosită la eliminări din halogenuri alilice (de exemplu 3-clorociclohexenă alături de *terț*-butilhipoclorit și dibenzoil peroxid :

Ciclohexadiena rezultă la fierbere în chinolină sau tributilamină a 3-bromociclohexenei sau 1,2-dibromociclohexanului. Trietilamina este eficientă la generarea difenilcetenei din cloruri acide și a difenilciclopropenonei din α, α′-dibenzilcetonă :

$$(C_6H_5)_2CH-COCl \xrightarrow[eter]{N(C_2H_5)_3} (C_6H_5)_2C=C=O$$

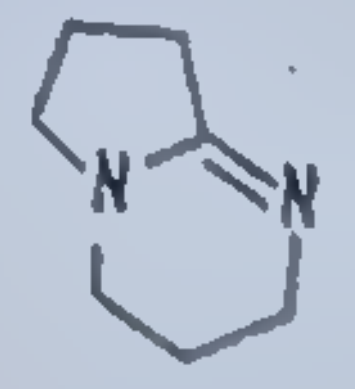


$$C_6H_5CH_2COCH_2C_6H_5 \xrightarrow[2)\ N(C_2H_5)_3]{1)\ Br_2} C_6H_5-C=C-C_6H_5 \quad (\text{ciclu cu } C=O)$$

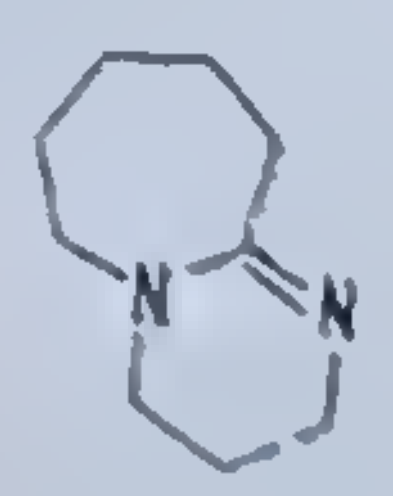
Di*terț*-butilciclopropenona rezultă din dineopentil cetona corespunzătoare, agent de eliminare fiind $KOC(CH_3)_3$. Piridina conduce la produși de eliminare Hofmann, raportul între izomerii *trans*/*cis* fiind mare. Colidina este o bază superioară piridinei în eliminări ; cu un adaos de 4% 3,5-butidină se utilizează la sinteza carotinoidelor polienice. Sărurile de tetra-alchil amoniu sînt reactivi eficienți de **d.** cu obținere de alchene Zaițev ; de exemplu clorura de tetraetilamoniu, florura de tetra-*n*-butilamoniu în DMF sau chiar în acetonă sau benzen ; bromura de tetra-*n*-butilamoniu în acetonă cu 2,6-lutidină. Fluorura de tetraetilamoniu în acetonitril sau hidroxidul de benzil-trimetil amoniu sînt eficienți în **d.** unor substraturi adecvate pînă la acetilena corespunzătoare. Reacția decurge la încălzire în benzen sau piridină. Nu se izolează alene. Oxidul de etenă în prezența bromurii de *n*-butiltrimetilamoniu permite sinteze de halogenuri vinilice din 1,2-dihalogenuri :

$$BrCH_2-CH_2Br \rightarrow CH_2=CH-Br$$

Dimetilfosfatul de tetrametilamoniu$(CH_3O)_2PO_2^-N(CH_3)_4^+$ în DMF sau acetonitril, mesilatul de benziltrimetilamoniu, ca și 2,4-dinitrofenilhidrazina și etoxicarbonilhidrazida ($NH_2-NHCOOC_2H_5$) sînt folosiți în eliminări delicate (de exemplu, din α-halogeno-ceto-steroizi). Deosebit de ușor decurg **d.** cu amidine biciclice de tipul 1,5-diaza-biciclo [4.3.0] nonena-5 (DBN) **9** și 1,8-diaza-biciclo [5.4.0] undecena-7 (DBU) **10** din halogenuri secundare. Se obțin în condiții blînde poliene și poliine conjugate (de exemplu, acetatul vitaminei A).

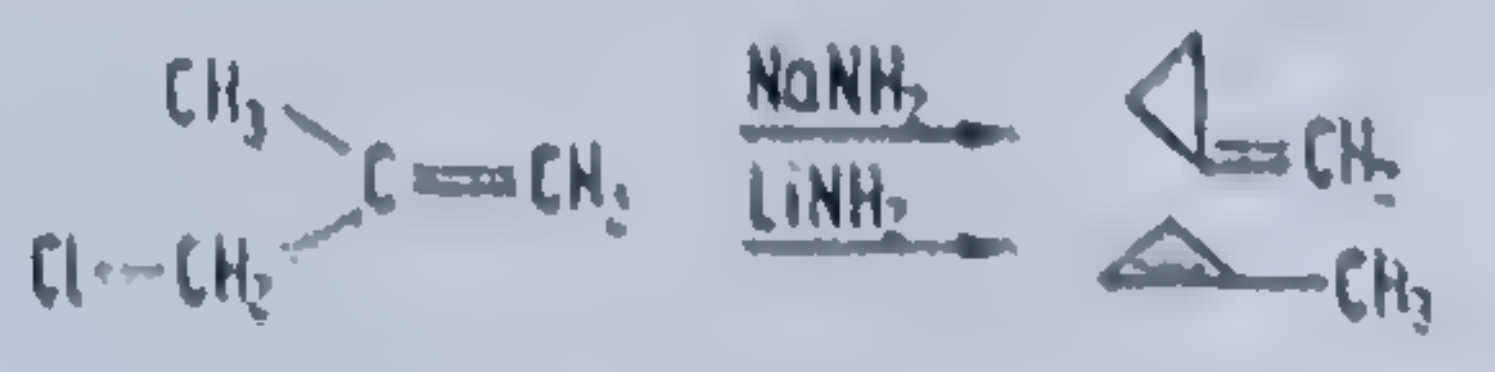


9



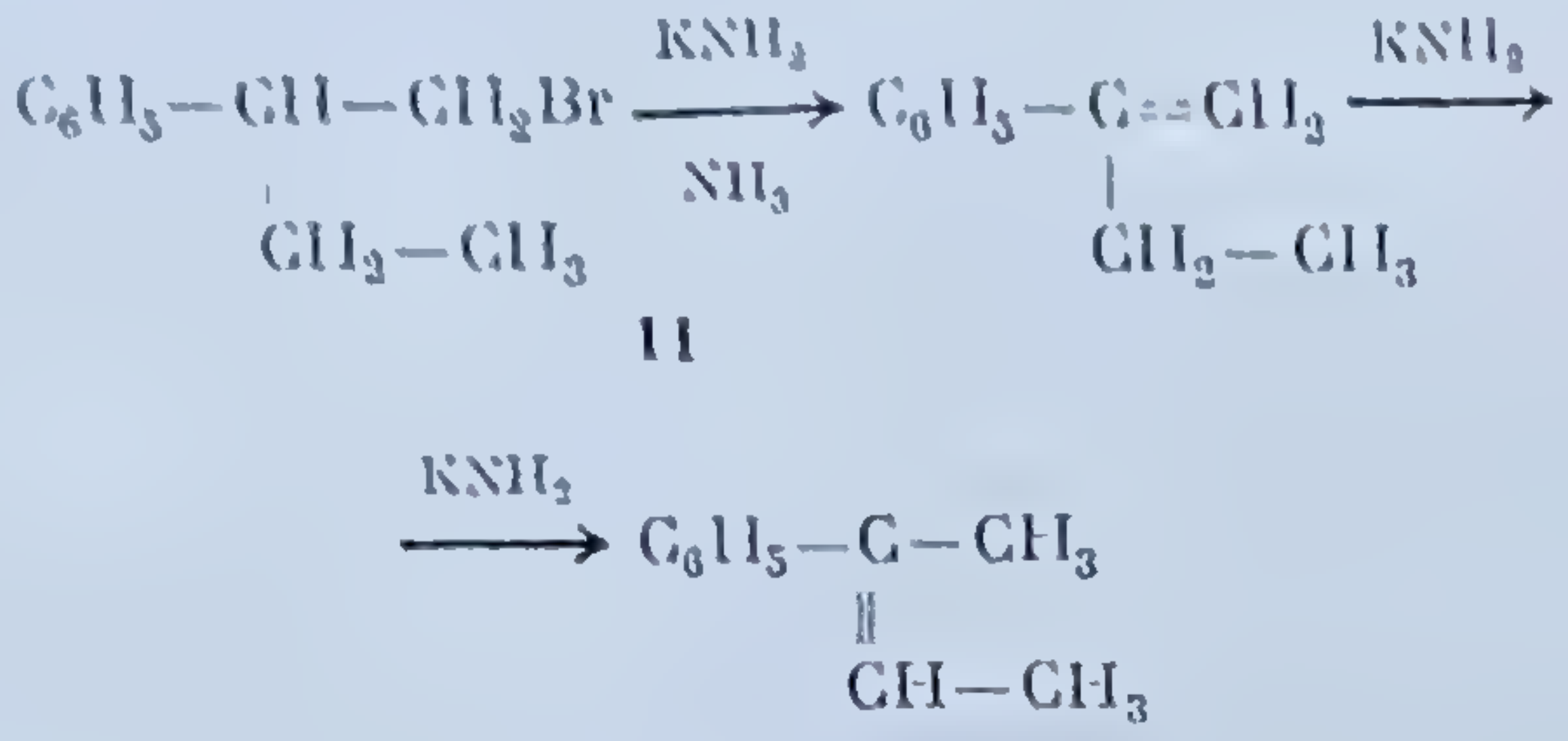
10

Ca agenți de **d.** se pot folosi și amide ca dimetilformamida dar deosebit de activă este tris-dimetilamida acidului fosforic (HMPA). Astfel, halogenurile de alchili primari suferă **d.** la 1-alchene (60%) netranspuse la cca 200°C numai cu HMPA. Amidurile alcaline sînt baze mai puternice și pot produce **d.** avansate. Studii sistematice nu s-au efectuat. Clorura de metalil tratată cu amidură de litiu formează 1-metilciclopropenă (40%) și cu amidură de Na și *terț*-butoxid de K, metilenciclopropan :



Foarte eficient acționează amidurile de Na sau K în amoniac lichid ; rezultă alchene sau alchine (cea mai eficientă bază pentru sinteza triplei legături). Cînd este posibil predomină

1-alchina deoarece se formează sarea alchinei care întrerupe orice echilibru între 1- și 2-alchine. Cînd baza este HO⁻ sau RO⁻ echilibrul tinde spre alchina internă care este termodinamic mai stabilă. Dacă există un hidrogen în poziție convenabilă pot apărea alene, deși alchinele sînt mult mai stabile. β-Bromostirenul reacționează cu 2 moli de $NH_2Na$ în $NH_3$ lichid formînd cu randament bun fenilacetilenă. 1-Bromo-2-fenilbutanul tratat cu 1 echivalent de $KNH_2$ în $NH_3$ lichid trece în alchena marginală **11** care, în exces de amidură, se izomerizează la alchena internă **12**:



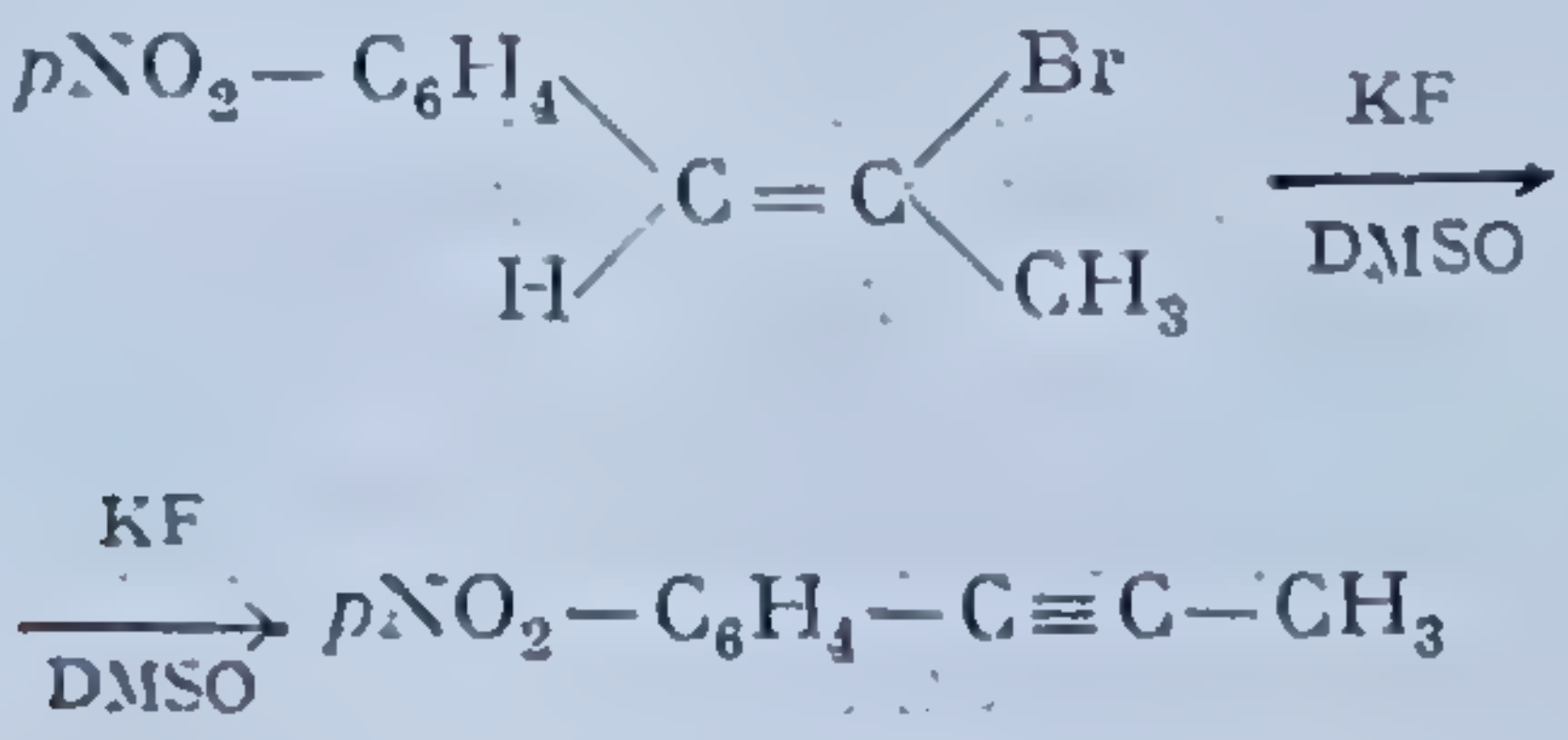
$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{CH}-CH_2Br \xrightarrow[NH_3]{KNH_2} C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_2-CH_3}{C}=CH_2 \xrightarrow{KNH_2}$$

**11**

$$\xrightarrow{KNH_2} C_6H_5-\underset{\displaystyle \overset{\|}{CH}-CH_3}{C}-CH_3$$

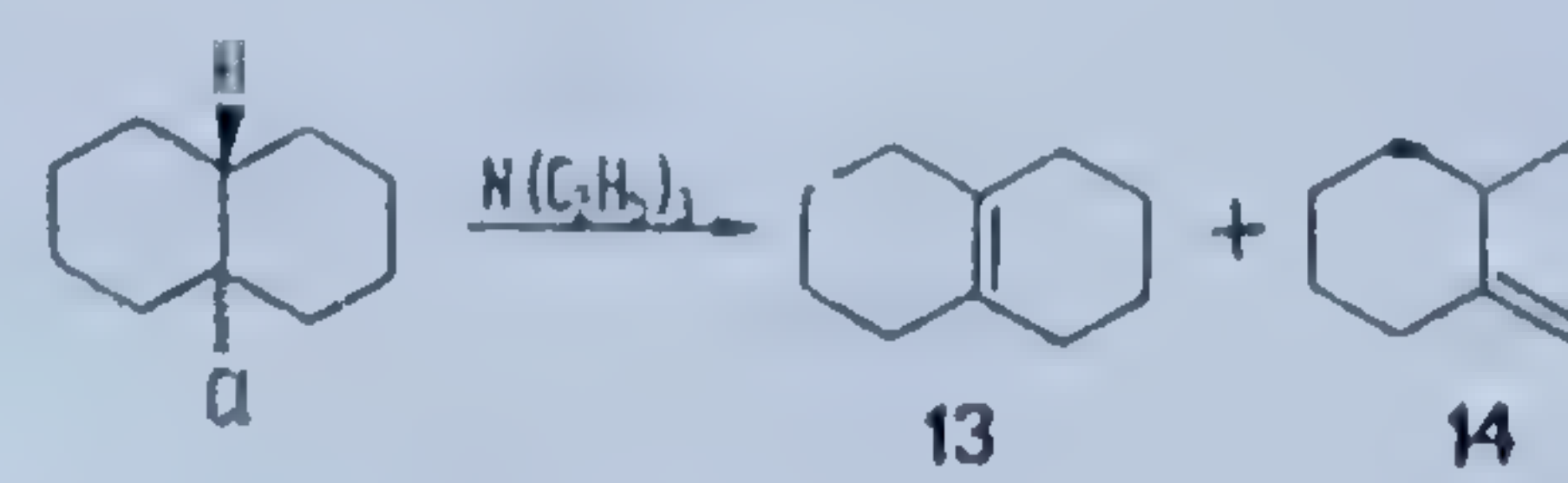
**12**

— *Săruri metalice.* Hidrura de sodiu se utilizează ca agent de d. a halogenurilor terțiare în etanol (deci reactantul este tot $NaOC_2H_5$), HMPA sau trietilenglicol-dimetileter. Azotatul de sodiu și acetatul de sodiu în acid acetic eliberează alchene din halogenuri de alchil terțiare. Deosebit de eficiente și des utilizate în scop sintetic sînt fluorurile de Li, Na sau K (uneori împreună cu carbonat de Na sau Li) în HMPA sau DMF pentru obținere de alchene din halogenuri primare și secundare. De exemplu, KF, în special în DMSO, eliberează hidracid din halogenuri vinilice cu formare de alchine sau alene:



$$\xrightarrow[DMSO]{KF} pNO_2-C_6H_4-C\equiv C-CH_3$$

Cetonele α-halogenate suferă eliminare la cetone α,β-nesaturate la tratare cu $Li_2CO_3$ (pot fi prezente și cloruri sau bromuri de litiu) sau cu carbonat de Ca sau K. **D.** halogenurilor de alchili terțiari poate fi influențată de prezența unor săruri solubile de argint, de exemplu azotat de argint, acetat de argint. Este, de asemenea, modificat și raportul între alchenele formate. Astfel, din *trans*-9-clorodecalină rezultă, la încălzire în etanol cu $N(C_2H_5)_3$, alchenele **13** și **14**, în raport 93 : 7. Dacă reacția se execută în prezență de $AgNO_3$ raportul este de 78 : 22:



13 14

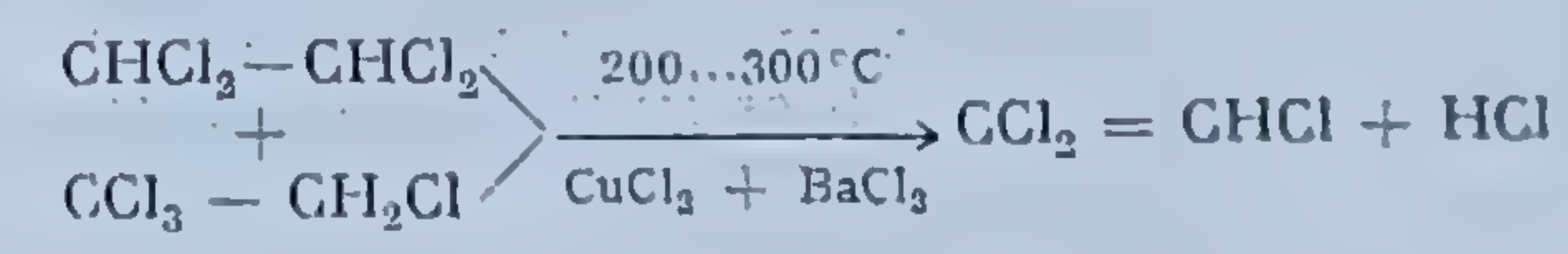
Oxidul de argint, generat *in situ*, este mai eficient decît $K_2CO_3$ în eliminarea unui brom alilic, iar din *trans*-bromhidrine generează epoxizi (este necesară și piridină). Halogenurile de alchili primari și secundari reacționează prin substituție cu sărurile de Ag (acetat, benzoat, palmitat) cu formarea esterilor carboxilici respectivi. Aceștia suferă termoliză trecînd în final în alchenele corespunzătoare.

— *Eliminarea solvolitică* ca metodă preparativă este puțin folosită datorită ponderii mari a produșilor de substituție. Halogenurile puternic ramificate conduc cu randamente bune la olefine în solvenți protici ca apă, alcooli (puri sau apoși), 1,4-dioxan apos, acid acetic, acid trifluoroacetic. Cantitatea de izobutenă rezultată din halogenuri de *terț*-butil la 75°C în diverși solvenți este de 7% în apă, 40% în etanol și 70% în acid acetic și este în concordanță cu scăderea caracterului nucleofil al solventului.

— *Eliminări termice.* Piroliza derivaților halogenați decurge de obicei la cca 400°C, dar se poate executa și în prezența unui catalizator (de obicei un oxid sau o sare metalică). Procedeul se poate conduce în fază gazoasă sau lichidă. Varianta în fază gazoasă permite realizarea unui flux continuu și a obținerii unor cantități mai mari de alchenă. Metoda nu este general folosită sintetic datorită reversibilității reacției. Amestecul de reacție trebuie răcit brusc și eventual spălat cu soluție alcalină. Catalizatorii cei mai folosiți sînt oxizi, carbonați, cloruri. De exemplu, oxid de Pb(II), oxid de Ti(II), și Ti(II); oxid de Ca; alumină, silicat, bauxită, clorură de Cu (II), clorură de Fe(III), clorură de Ca sau Mg; sulfat de Li etc.

*Aplicații industriale.* O serie de halogenuri vinilice de o mare importanță industrială se obțin prin d. unor polihalogenuri adecvate saturate. Clorura de vinil, 1,1- și 1,2-dicloretena, triclor-etena sînt dintre cei mai utilizați monomeri sau solvenți remarcabili. **D.** se poate realiza în fază lichidă sau gazoasă. În fază lichidă substratul halogenat se tratează la încălzire cu hidroxizi alcalini, alcalino-pămîntoși sau cu amoniac în mediu apos sau alcoolic. Procedeul în fază gazoasă, cel mai utilizat, decurge la temperaturi ridicate în prezența clorurilor de Ca, Mg sau Cu (II). Suprafața de reacție se mărește prin introducere de silicagel sau cărbune activ. Amestecul de reacție este apoi separat prin distilare, spălat și fracționat. De exemplu, amestecul *cis*- și *trans*- 1,2-dicloretenă se prepară din tricloretan fie la încălzire blîndă cu hidroxizi alcalini apoși, fie pirolitic la cca 500°C:

$$CH_2Cl-CHCl_2 \xrightarrow[CuCl_2 \text{ sau } BaCl_2]{500°C;\text{C activ}} CHCl=CHCl(\textit{cis} + \textit{trans}) + HCl$$

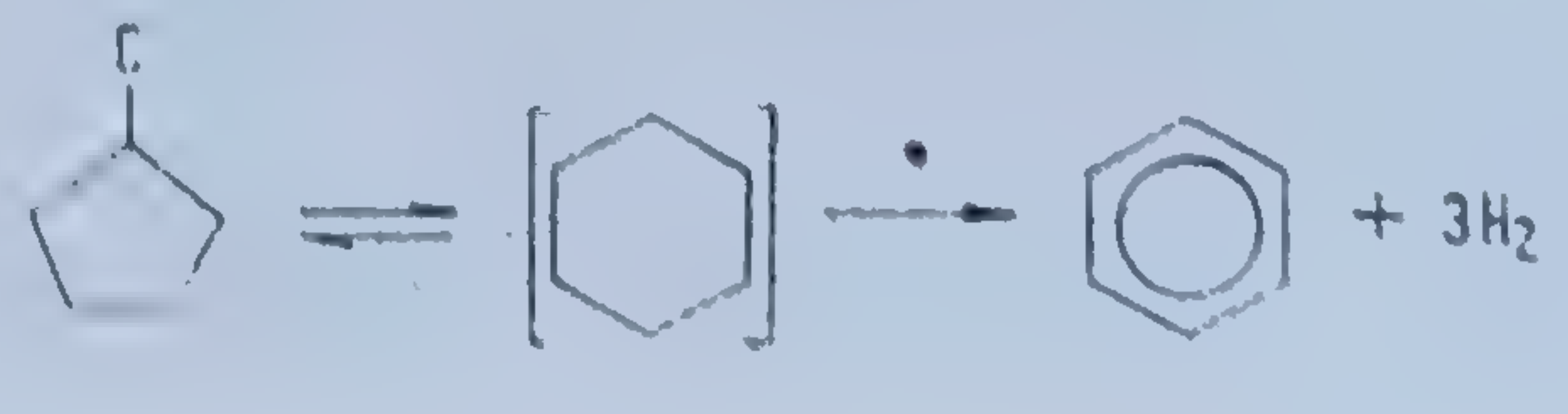


$$\left.\begin{matrix} CHCl_2-CHCl_2 \\ + \\ CCl_3-CH_2Cl \end{matrix}\right\rangle \xrightarrow[CuCl_2 + BaCl_2]{200\ldots300°C} CCl_2=CHCl+HCl$$

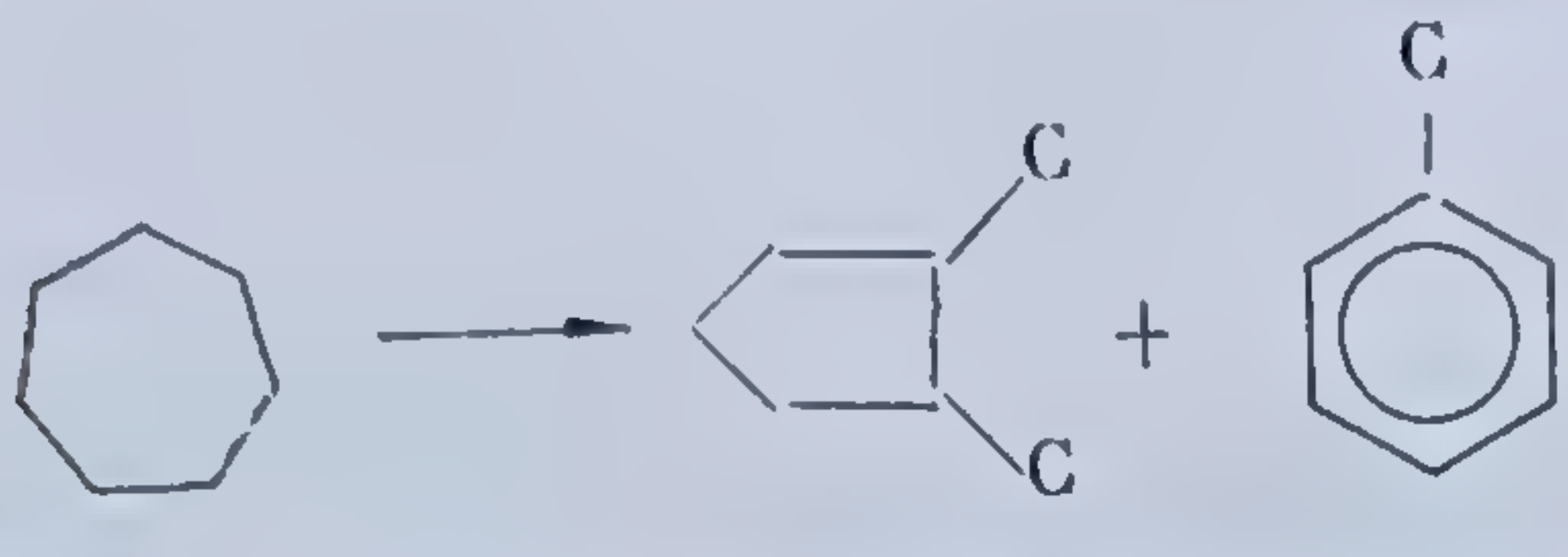
Pentru tricloretenă materia primă principală este amestecul tetra-cloretanilor care se d. fie după 2 ore de reflux în NaOH sau $Ca(OH)_2$, fie la 200...300°C pirolitic. Cel mai important produs este clorura de vinil care se fabrică din 1,2-dicloretan. Procedeul în fază gazoasă este de departe cel mai folosit deoarece permite recuperarea HCl degajat. Puritatea dicloretanului ca și evitarea prezenței apei (pericol de coroziune) are mare influență asupra întregului proces. Lucrul în condiții corecte permite obținerea clorurii de vinil de puritate 99,7–99,9%:

$$CH_2Cl-CH_2Cl \rightarrow CH_2=CH-Cl+HCl$$

**DEHIDROIZOMERIZARE**, reacție specifică aromatizării hidrocarburilor alchilciclopentanice cu minimum șase atomi de carbon, în prezența catalizatorilor bifuncționali metalici (Pt, $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$) sau oxizi ($Cr_2O_3$, $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$). Aromatizarea se realizează prin două reacții succesive de izomerizare și dehidrogenare, de exemplu:



Metilciclopentanul prin ruperea unei legături C—C se izomerizează în intermediarul ciclohexanic, în stare adsorbită, se produce o lărgire a ciclului de cinci atomi de carbon, care se dehidrogenează la benzen prin ruperea legăturilor C—H. Izomerizarea este asigurată de componenta acidă a catalizatorului ($\gamma$-$Al_2O_3$), iar dehidrogenarea de componenta metalică. Echilibrul reacţiei, la conversii maxime, este favorizat de presiuni ridicate 20—30 atm şi temperaturi de 450...500°C (v. *Catalizatori*). Reacţia poate fi generalizată şi în cazul hidrocarburilor cu cicluri mari de şapte-nouă atomi de carbon, prin intermediari care se formează prin îngustarea ciclului cicloalcanic. De exemplu, pe catalizator de Pt/C la temperatura de 320°C cicloheptanul se transformă, prin intermediari aromatizabili şi nearomatizabili, în hidrocarburi cu ciclu de cinci şi şase atomi de carbon :



Aromatizarea alchilciclopentanilor prin **d.** alături de reacţiile de dehidrociclizare şi de izomerizare, prezintă un interes deosebit în realizarea procesului industrial de reformare catalitică a benzinelor primare în hidrocarburi aromatice, cu ciclul de şase atomi de carbon şi în benzine superoctanice.

**DELICVESCENŢĂ**, proprietatea unor substanţe solide de a absorbi vaporii de apă din atmosferă pînă la dizolvarea lor. **D.** depinde de raportul dintre presiunea vaporilor de apă din mediul înconjurător şi presiunea de vapori a soluţiei saturate cu substanţa respectivă. Fenomenul se observă atunci cînd presiunea de vapori a soluţiei saturate este mai mică decît a vaporilor din mediul înconjurător. În acest caz, substanţa absoarbe apă pînă la egalarea celor două presiuni. Printre aceste substanţe se numără : hidroxizii de sodiu, potasiu, rubidiu şi cesiu, azotaţii de amoniu, fier (III), cobalt (II) şi cupru (II), sulfurile de sodiu, potasiu şi cesiu, cianurile de sodiu şi potasiu, diclorurile de calciu, crom, mangan, fier, zinc, triclorura de fier, dibromurile de magneziu, calciu, mangan, nichel, zinc, tribromurile de indiu, taliu, fier, diiodurile de magneziu, zinc ş.a.

**DEMETALIZARE** (*dezasfaltare adîncă, decarbonizare*), procedeu fizic de prelucrare a reziduurilor de vid şi atmosferice obţinute la distilarea ţiţeiurilor, în scopul separării uleiului demetalizat (dezasfaltat, decarbonizat) folosit ca materie primă pentru procesele de conversie (cracare catalitică, hidrocracare). Este un proces de extracţie lichidă bazat pe proprietatea unui solvent nepolar (hidrocarburi parafinice inferioare) de a dizolva selectiv hidrocarburile existente în reziduurile petroliere. Componenţii grei ai reziduului, răşinile şi asfaltenele, se concentrează în produsul secundar rezultat din proces — asfaltul sau smoala. Răşinile se definesc operativ ca fiind componenţii reziduului de vid insolubili în propan, iar asfaltenele, drept componenţi insolubili în *n*-pentan sau *n*-heptan. Răşinile au masa moleculară cca 1000, iar asfaltenele, care formează micele coloidale, $10^4$—$10^5$. Deşi nu există o ipoteză unanim acceptată asupra structurii răşinilor şi asfaltenelor, se cunoaşte că în molecula lor se află, în afară de atomii de carbon şi hidrogen, care compun ciclurile nafteno-aromatice cu catene scurte, şi atomi de sulf, azot, oxigen şi metale. Atomii de sulf şi azot sînt prinşi în heterocicli sau formează punţi între nucleele nafteno-aromatice, iar metalele fac parte din combinaţii organo-metalice de tipul porfirinelor. Conţinutul total în răşini şi asfaltene este < 10% în ţiţeiurile parafinoase, < 20% în cele parafin-naftenice şi de 10—40% în cele aromatice. Procesele de **d.** s-au dezvoltat în special în ultimii ani, datorită creşterii ponderii ţiţeiurilor grele prelucrate în rafinării şi prin urmare a cantităţii de reziduuri obţinute. Reducerea cantităţii de reziduu de vid, deci adîncirea gradului de prelucrare a ţiţeiului, apare ca o necesitate în condiţiile epuizării resurselor de ţiţei. În prezent, se consideră că ţiţeiurile grele (*d* 984—1 000 kg/m³) şi cele supergrele (*d* > 1 000 kg/m³) vor reprezenta principala sursă de hidrocarburi pentru secolul următor. Pe lîngă densitatea şi viscozitatea mari, ţiţeiurile grele se remarcă îndeosebi prin conţinutul ridicat de metale (tabelul 1).

*Tabelul 1*

**Conţinutul de metale în unele ţiţeiuri grele**

| | Conţinutul de metale, ppm | |
|---|---|---|
| | Vanadiu | Nichel |
| Altabaska (Canada) | 250 | 100 |
| Tia Juana (Venezuela) | 300 | 40 |
| Hobo (Venezuela) | 420 | 100 |
| Boscan (Venezuela) | 1200 | 150 |
| Gorski (U.R.S.S.) | 700 | 400 |

În general, ţiţeiurile sulfuroase au conţinuturi mai mari de metale decît cele nesulfuroase. În păcură şi în reziduuri de vid conţinutul de vanadiu şi nichel este de 2—2,5 ori mai mare decît în ţiţeiul din care au provenit. Prezenţa metalelor în ţiţei constituie, pe lîngă efectul lor corosiv şi toxic, una din cauzele dezactivării catalizatorilor de conversie adîncă a reziduurilor. Prin **d.** se realizează o înnobilare a materiilor prime grele pentru procesele de conversie, îmbunătăţindu-se, odată cu separarea din reziduuri a componenţilor grei, raportul atomic H/C, conţinutul de metale, sulf, azot, asfaltene etc. **Solvenţi.** Pentru **d.** reziduurilor se folosesc hidrocarburi parafinice inferioare de regulă cu 3—6 atomi de carbon în moleculă sau amestecuri ale acestora. Datorită faptului că solventul este nepolar, el dizolvă de preferinţă hidrocarburile. Pentru aceeaşi clasă de hidrocarburi separarea se face în funcţie de masa moleculară, şi anume, compuşii cu masa moleculară mai mică fiind mai solubili în solvent. Solubilitatea în dizolvant a grupelor de compuşi chimici prezenţi în reziduul de vid scade în ordinea : hidrocarburi-răşini-asfaltene. Cu creşterea masei moleculare a solventului scade selectivitatea, ceea ce se reflectă în mărirea conţinutului de metale, sulf şi cocs Conradson, în schimb creşte puterea de solvire, respectiv randamentul de ulei (tabelul 2).

*Tabelul 2*

**Influenţa naturii solventului asupra rezultatelor dezasfaltării unui reziduu de vid din ţiţei arab uşor**

| | Reziduu de vid 550°C + | Uleiuri dezasfaltate cu : | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | propan | propan + butan | butan | pentan |
| *Ulei dezasfaltat* | | | | | |
| Randament, % gr. | | 29 | 46,8 | 67,3 | 82,8 |
| Densitate, $d_4^{20}$ | 1,050 | 0,930 | 0,960 | 0,990 | 1,000 |
| Viscozitate la 98,9°C, cSt | 1900 | 35 | 110 | 340 | 800 |
| Cocs Conradson, % gr. | 21,1 | 1,5 | 5,0 | 10,6 | 14,0 |
| Sulf, % gr. | 4,3 | 2,6 | 3,0 | 3,6 | 3,9 |
| Vanadiu, ppm | 70 | 1,1 | 2,5 | 7,0 | 23 |
| Nichel, ppm | 21 | 0,3 | 0,7 | 2,1 | 7 |
| Fier, ppm | 49 | 0,7 | 0,7 | 4,9 | 16 |
| *Asfalt* | | | | | |
| Densitate, $d_4^{20}$ | — | 1,047 | 1,089 | 1,116 | 1,175 |
| Punct de înmuiere (IB), °C | — | 71 | 107 | 133 | 206 |
| Penetraţie la 25°C, 0,1 mm | — | 5 | 0 | 0 | 0 |

în funcție de calitatea impusă pentru uleiul demetalizat, respectiv destinația acestuia (cracare catalitică, hidrocracare), se alege solventul corespunzător.

**Condiții de lucru.** Componenții reziduului de vid formează cu solventul nepolar sisteme cu temperatură critică de solubilitate inferioară și, în consecință, creșterea temperaturii de extracție duce la mărirea selectivității și la micșorarea puterii de solvire a dizolvantului. La o rație de solvent constantă, calitatea uleiului demetalizat va fi cu atît mai bună cu cît temperatura de extracție va fi mai ridicată, însă randamentul de ulei va scădea (fig. 1). În cele mai multe cazuri, demetalizarea cu solvenți se efectuează cu gradient de temperatură (10...25°C). Temperatura de extracție depinde de solventul folosit, fiind de regulă cu 10...30°C mai mică decît temperatura critică a solventului. Presiunea în extractor depinde de regimul de temperaturi din coloană, solventul folosit și modul de recuperare a solventului din soluția de ulei. La procesele de **d.** în care recuperarea solventului se face în condiții subcritice, pe extractor se realizează o presiune cu cca 3 at mai mare decît presiunea de vapori a solventului la temperatura de lucru. Dacă recuperarea solventului din soluția de ulei se efectuează în condiții supercritice, în extractor se menține o presiune superioară celei critice. Influența rației de solvent asupra randamentului și calității uleiului, respectiv asfaltului este funcție de temperatura de extracție și de gradul de epuizare a reziduului. Cu cît reziduul va fi mai omogen, cu atît calitatea uleiului va fi mai bună. Aceasta datorită faptului că odată cu mărirea gradului de epuizare a reziduului, din acesta se îndepărtează componenții cu viscozitate mai mică, ușor solubili în solvent, care, în anumite concentrații în dizolvant, micșorează selectivitatea acestuia. Rezultă deci că la dezasfaltarea unui reziduu de vid se realizează un grad de **d.** mai mare decît în cazul unei păcuri de distilare atmosferică. Pentru o materie primă dată, creșterea rației de solvent conduce la mărirea randamentului și înrăutățirea calității uleiului (fig. 1). Deoarece randamentul de ulei este influențat mai mult de temperatura la care se realizează extracția decît de rația de solvent, din considerente economice se lucrează la rația de solvent minimă necesară pentru efectuarea **d.** Se menționează pentru rația de solvent (în volum) valori cuprinse între 5/1 și 15/1.

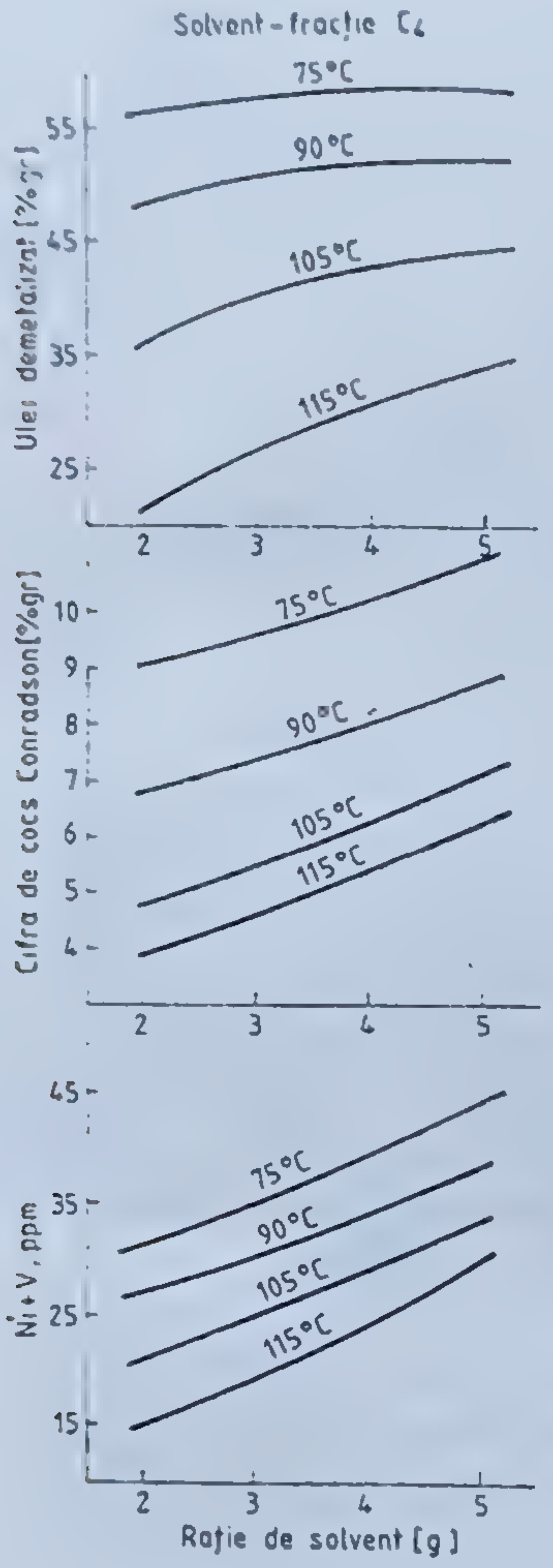


Fig. 1.

**Realizarea procesului.** Operația de extracție se efectuează de obicei în contracurent, în coloane cu jaluzele înclinate, talere perforate sau extractoare cu discuri rotative. Din extractor rezultă soluția de ulei (care conține 80—90% solvent) și de asfalt (35—45% solvent) care sînt prelucrate în continuare pentru recuperarea solventului. Separarea solventului din soluții se efectuează la presiuni inferioare celei critice sau supercritice. În cele mai multe instalații de **d.** existente în lume separarea solventului se face la presiuni inferioare celei critice, astfel încît aproximativ 95% din solvent să se condenseze prin răcire cu apă, restul fiind eliminat prin stripare cu abur, spălare cu apă și recuperat prin condensare după o comprimare prealabilă (fig. 2). Există și procese a căror schemă tehnologică prevede recuperarea solventului în trepte de presiuni diferite (inferioare celei critice), ceea ce face posibilă realizarea schimbului de căldură dintre vaporii de solvent și soluția de ulei din prima treaptă de evaporare. Se menționează procesul LEDA al firmei Foster Wheeler Energy Corp (fig. 3), în care se realizează o recuperare avansată de energie. Cele mai perfecționate scheme tehnologice ale proceselor de **d.** cu solvent prevăd recuperarea solventului din soluția de ulei la presiuni supercritice și se bazează pe fenomenul de condensare retrogradă. Se știe că, pentru sisteme multicomponent, coordonatele punctului critic ($p_{cr}$, $t_{cr}$) în diagrama de fază $P-T$ depind nu numai de proprietățile componenților sistemului, ci și de compoziția acestuia. Odată cu modificarea compoziției are loc și o deplasare a punctului critic pe bucla formată de curbele punctelor de fierbere și de rouă. În fig. 4 se prezintă unul din tipurile de diagramă de fază caracteristică pentru sistemele formate din solvent și ulei. Soluția de ulei la temperatura și presiunea din extractor (punctul *1*) se află în fază lichidă. Mărind temperatura izobar, sistemul trece în cel cu două faze (punctul *2*), traversează curba punctelor de rouă și intră în regiunea retrogradă. În interiorul acestei zone, o creștere a temperaturii mărește cantitatea de condensat ; o creștere a presiunii mărește cantitatea de vapori. Ajungînd în punctul *3*, după regiunea retrogradă, situația se inversează, sistemul devine normal, o creștere a temperaturii mărește cantitatea de vapori. În punctul *4* tot sistemul se află în faza de vapori. Pentru a realiza separarea solventului din soluția de ulei prin condensare retrogradă este necesară lărgirea acestei zone, adică deplasarea punctului critic al amestecului, care, pentru amestecuri echimoleculare, se află plasat în vîrful buclei, cît mai aproape de punctul critic al solventului pur, realizînd astfel o fereastră de operare. Acest fapt este posibil prin mărirea concentrației de solvent în soluția de ulei, deci acționînd asupra rației de solvent și temperaturii de extracție sau prin separarea unei fracții intermediare de rășini. Fracția de vapori a sistemului bifazic în zona retrogradă este mai mare de 80% gr. și conține cantitatea predominantă de solvent, care se poate separa astfel cu cheltuieli minime de energie, ceea ce constituie avantajul major al proceselor bazate pe acest fenomen. În fig. 5 se prezintă ultima variantă, cea mai perfecționată, a procesului ROSE (reziduum oil supercritical extraction) în care se urmărește obținerea a trei produse : ulei, rășini și asfalt. Conform acestei scheme cea mai mare parte din solvent se recuperează în condiții supercritice sau la presiuni ridicate, ceea ce conduce la o recuperare avansată de energie. Există și scheme tehnologice ale

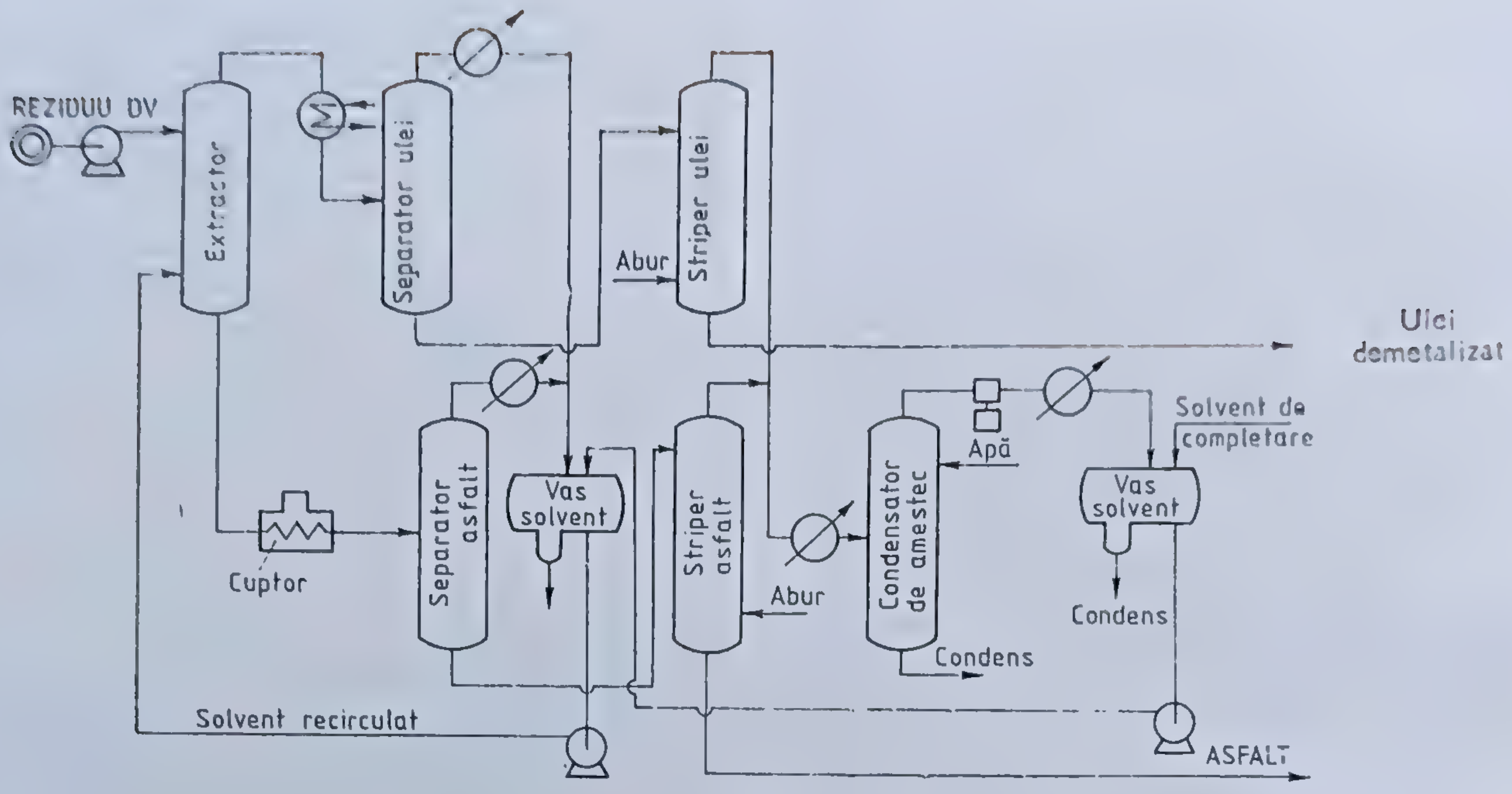

REZIDUU DV
Extractor
Separator ulei
Striper ulei
Abur
Ulei demetalizat
Separator asfalt
Vas solvent
Striper asfalt
Abur
Condensator de amestec
Apă
Solvent de completare
Vas solvent
Condens
Condens
Cuptor
Solvent recirculat
ASFALT

Fig. 2

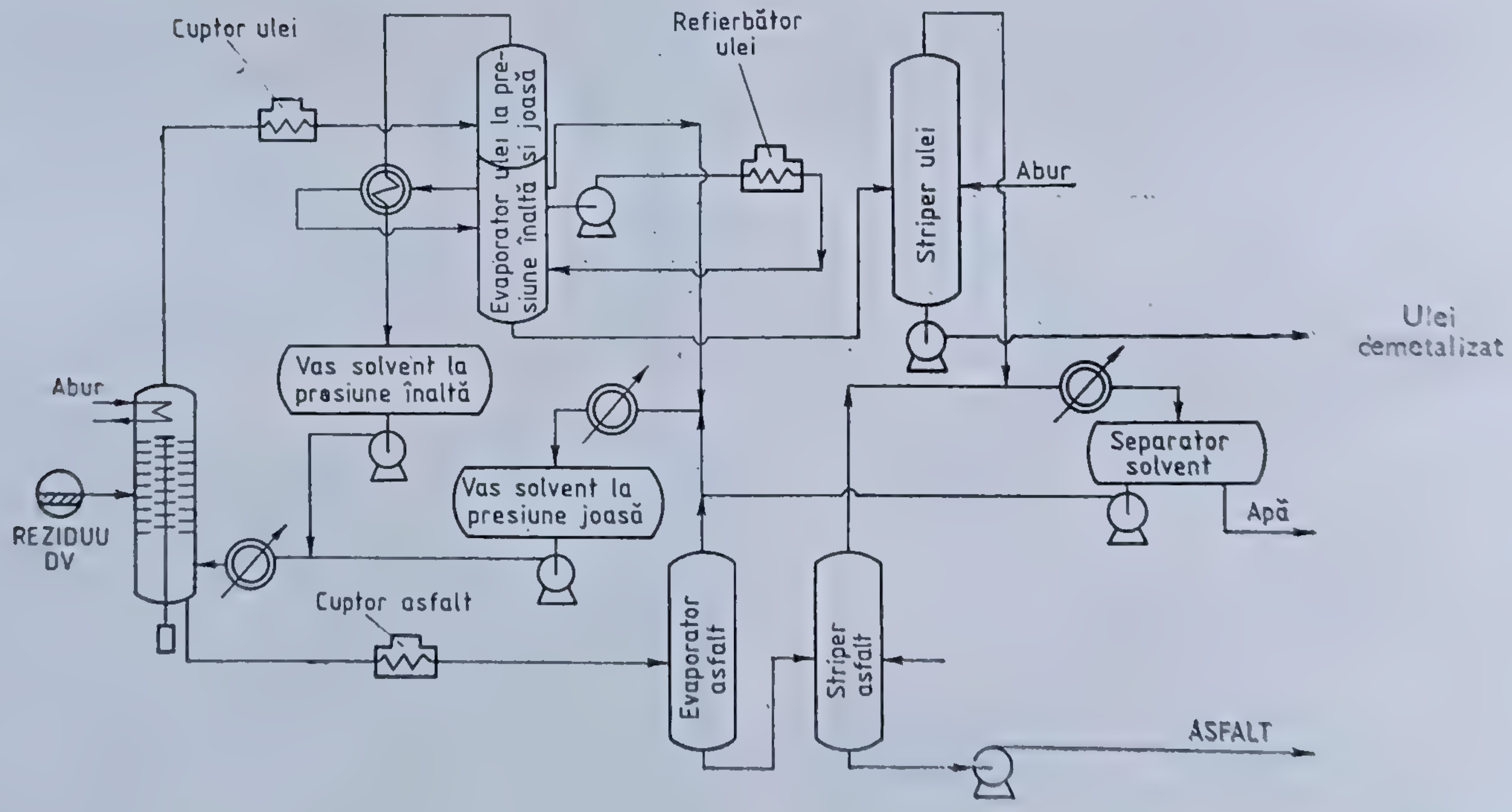

Cuptor ulei
Evaporator ulei la presiune înaltă și joasă
Refierbător ulei
Striper ulei
Abur
Ulei demetalizat
Abur
REZIDUU DV
Vas solvent la presiune înaltă
Vas solvent la presiune joasă
Separator solvent
Apă
Cuptor asfalt
Evaporator asfalt
Striper asfalt
ASFALT

Fig. 3.

acestui proces în care se prevede obţinerea numai a două produse: ulei şi asfalt. Un alt proces industrializat, în care recuperarea solventului se face în condiţii supercritice, este *procesul DEMEX* elaborat de firma UOP (fig. 6). Deşi şi în această schemă se prevede posibilitatea separării unei fracţii de răşini, în mod uzual se preferă recircularea acestora. În tabelul 3 se prezintă comparativ consumurile specifice de energie pentru procese de d. în care recuperarea solventului se face la presiuni inferioare, respectiv superioare celei critice.

Datele prezentate în tabel arată că în procesele de d. cu recuperarea solventului în stare supercritică, consumurile de energie exprimate în combustibil convenţional sînt mai reduse decît în cele în care solventul se separă din soluţia de ulei la presiuni subcritice, chiar dacă în schema acestora din urmă este prevăzută recuperarea căldurii din vaporii de solvent. Analiza critică a datelor şi schemelor proceselor prezentate arată că efectuarea recuperării solventului în condiţii supercritice face posibilă o reducere a consumurilor energetice cu cca 15% faţă de cea mai perfecţionată schemă de recuperare

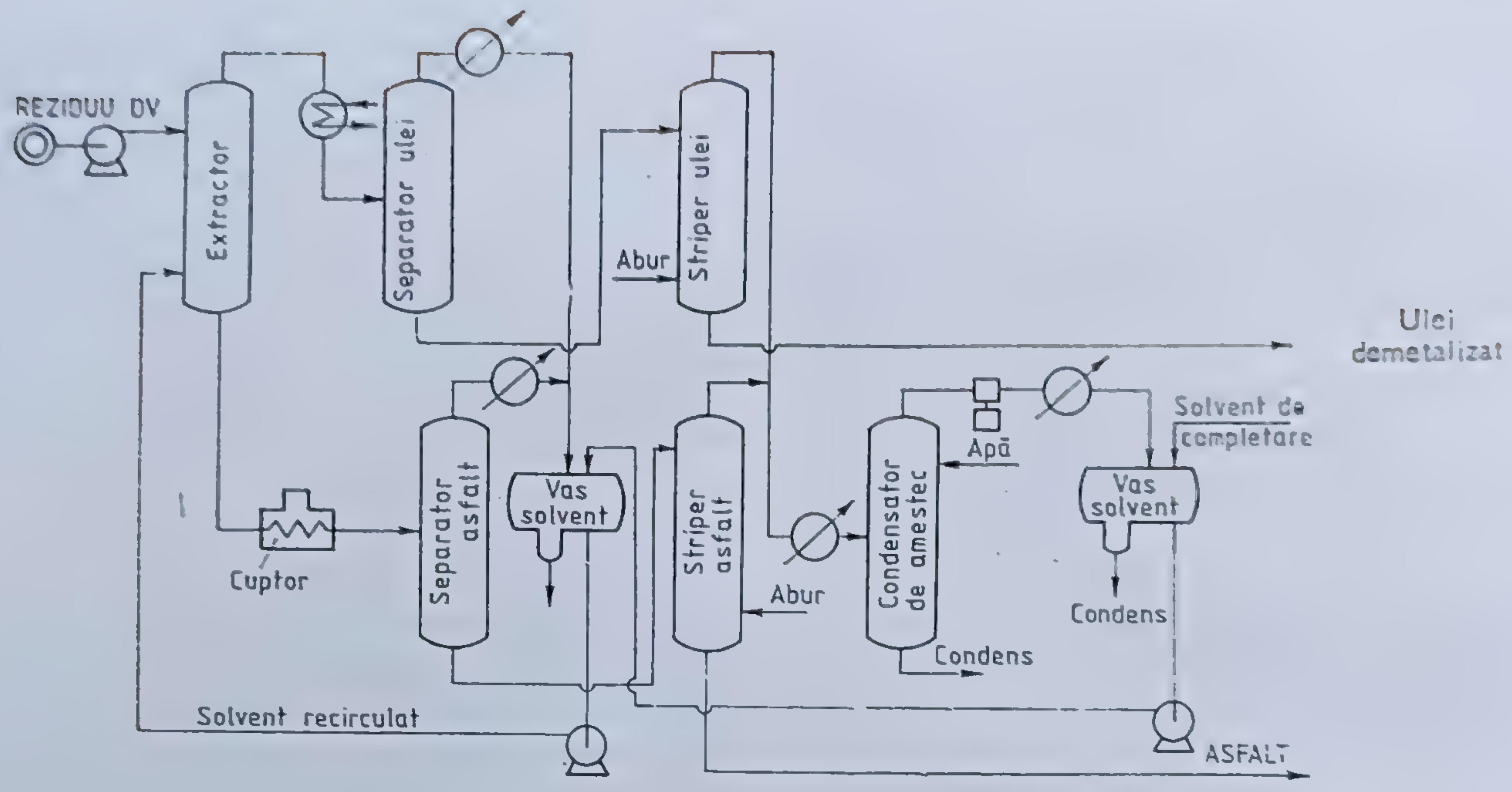

REZIDUU DV
Extractor
Separator ulei
Abur
Striper ulei
Ulei demetalizat
Separator asfalt
Vas solvent
Striper asfalt
Condensator de amestec
Apă
Solvent de completare
Vas solvent
Cuptor
Abur
Condens
Condens
Solvent recirculat
ASFALT

Fig. 2

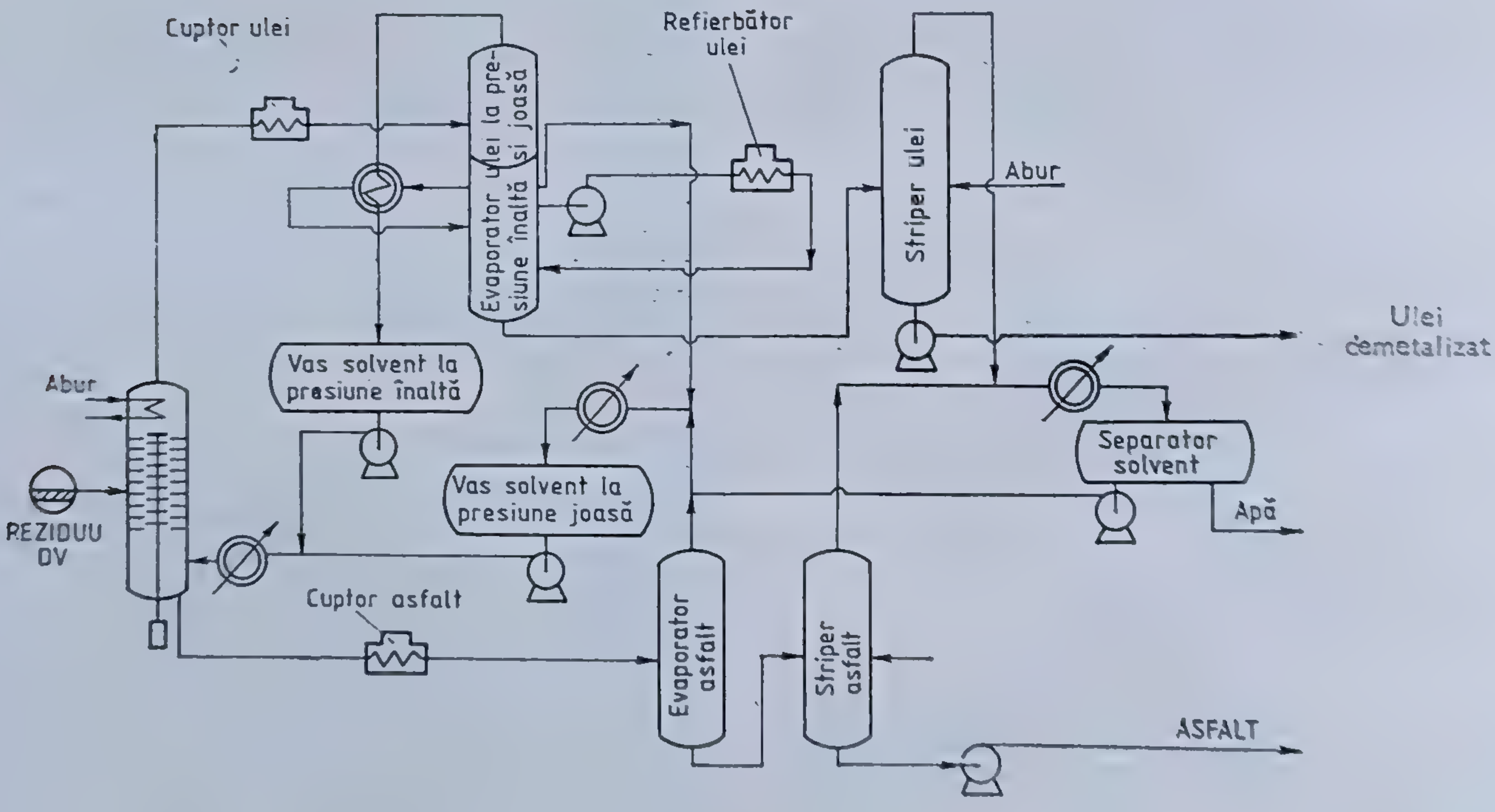

Cuptor ulei
Refierbător ulei
Evaporator ulei la presiune înaltă și joasă
Striper ulei
Abur
Ulei demetalizat
Abur
Vas solvent la presiune înaltă
REZIDUU DV
Vas solvent la presiune joasă
Separator solvent
Apă
Cuptor asfalt
Evaporator asfalt
Striper asfalt
ASFALT

Fig. 3.

acestui proces în care se prevede obținerea numai a două produse: ulei și asfalt. Un alt proces industrializat, în care recuperarea solventului se face în condiții supercritice, este *procesul DEMEX* elaborat de firma UOP (fig. 6). Deși și în această schemă se prevede posibilitatea separării unei fracții de rășini, în mod uzual se preferă recircularea acestora. În tabelul 3 se prezintă comparativ consumurile specifice de energie pentru procese de d. în care recuperarea solventului se face la presiuni inferioare, respectiv superioare celei critice.

Datele prezentate în tabel arată că în procesele de d. cu recuperarea solventului în stare supercritică, consumurile de energie exprimate în combustibil convențional sînt mai reduse decît în cele în care solventul se separă din soluția de ulei la presiuni subcritice, chiar dacă în schema acestora din urmă este prevăzută recuperarea căldurii din vaporii de solvent. Analiza critică a datelor și schemelor proceselor prezentate arată că efectuarea recuperării solventului în condiții supercritice face posibilă o reducere a consumurilor energetice cu cca 15% față de cea mai perfecționată schemă de recuperare

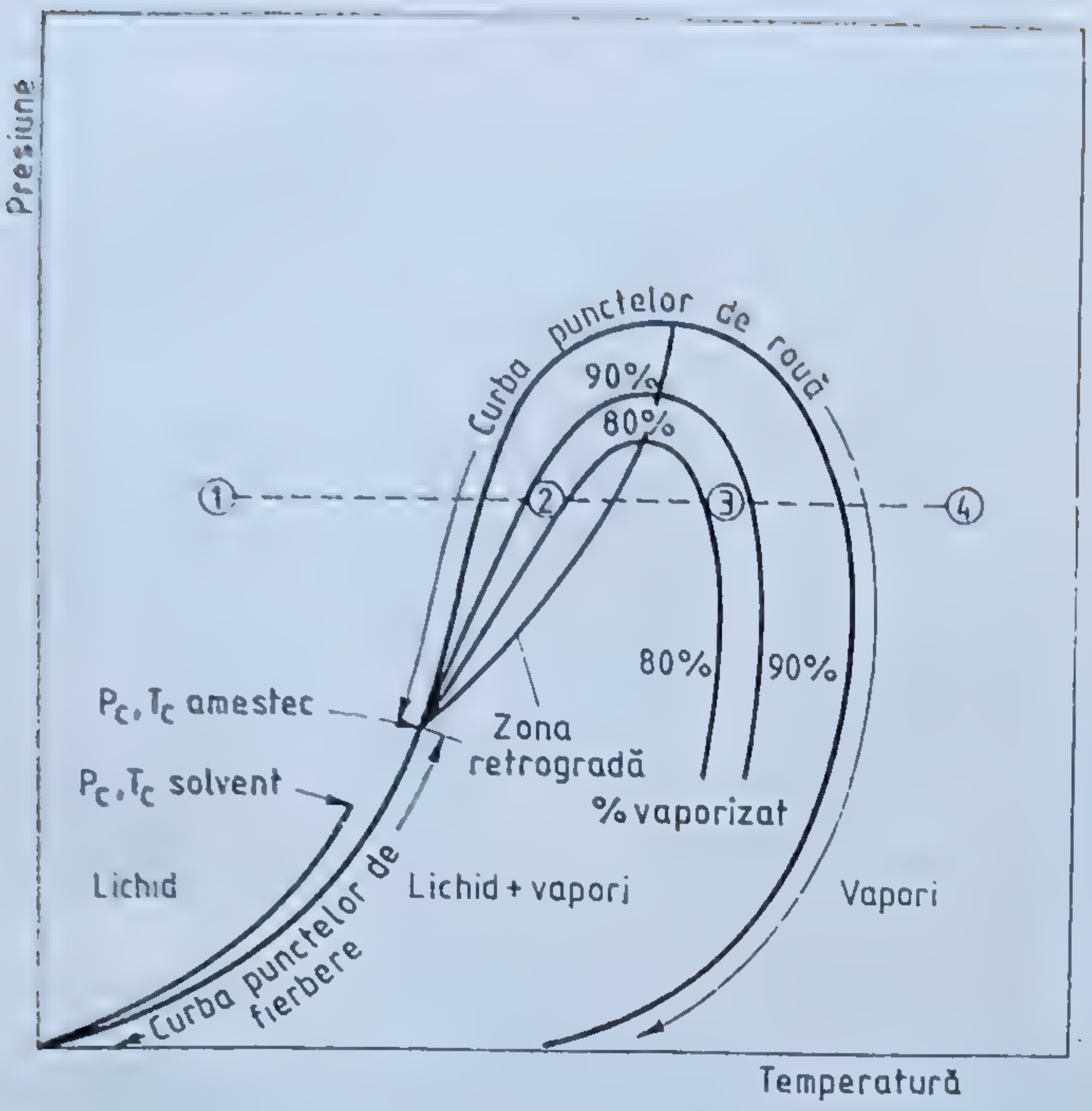


Fig. 4.

*Tabelul 3*

**Randamente de ulei şi consumuri specifice de energie în instalaţiile de demetalizare cu solvenţi**

| | Procese cu recuperare subcritică a solventului | | | Procese cu recuperare supercritică a solventului | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Foster Wheeler | Kellogg | Demex | Demex | Rose |
| Solvent | — | $C_3-C_7$ | $iC_5$ | $iC_5$ | $iC_4$ |
| Randament de ulei, % vol. | 53 | 35—69 | — | 60 | 72 |
| Energie electrică, kWh/t | 12,3 | 13,9 | 7,25 | 8,44 | 17,2 |
| Abur (11 at), t/t | 0,167 | 0,086 | 0,125 | 0,013 | 0,033 |
| Combustibil $10^3$ kcal/t | 138 | 301 | 166 | 143 | 170 |
| Apă, $m^3$/t | — | 7,2 | — | — | — |
| TOTAL CONSUMURI, kgcc/t | 40,3 | 56,5 | 38,4 | 24,9 | 34,0 |

a solventului în stare subcritică, prezentată în literatură. **Calitatea şi destinaţia produselor.** Uleiul provenit din instalaţiile de d. poate fi prelucrat în continuare prin procese catalitice de conversie, în condiţii mai puţin severe şi cu un consum mai redus de catalizator decît la prelucrarea reziduului corespunzător. Prin d. cu solvenţi se realizează, concomitent cu reducerea conţinutului de metale în ulei cu 70—90% şi o diminuare a conţinutului de sulf cu 10—30%, de azot cu 10—20% şi de cocs Conradson cu 30—50%. Uleiul demetalizat trebuie să îndeplinească anumite condiţii de calitate impuse materiilor prime pentru procesele de conversie. Firma UOP menţionează următoarele valori pentru unele caracteristici fizico-chimice ale materiilor prime pentru cracare catalitică (FCC) şi hidrocracare (HCUnibon):

| | FCC | HCUnibon |
|---|---|---|
| Cocs Conradson, % gr. | <2 | <2,5 |
| Insolubile în $nC_7$, % gr. | — | <0,05 |
| Factor de metale (10 Ni+V) | <6 | <6 |

În tabelul 4 se prezintă caracteristicile fizico-chimice ale produselor obţinute într-o instalaţie tip ROSE.

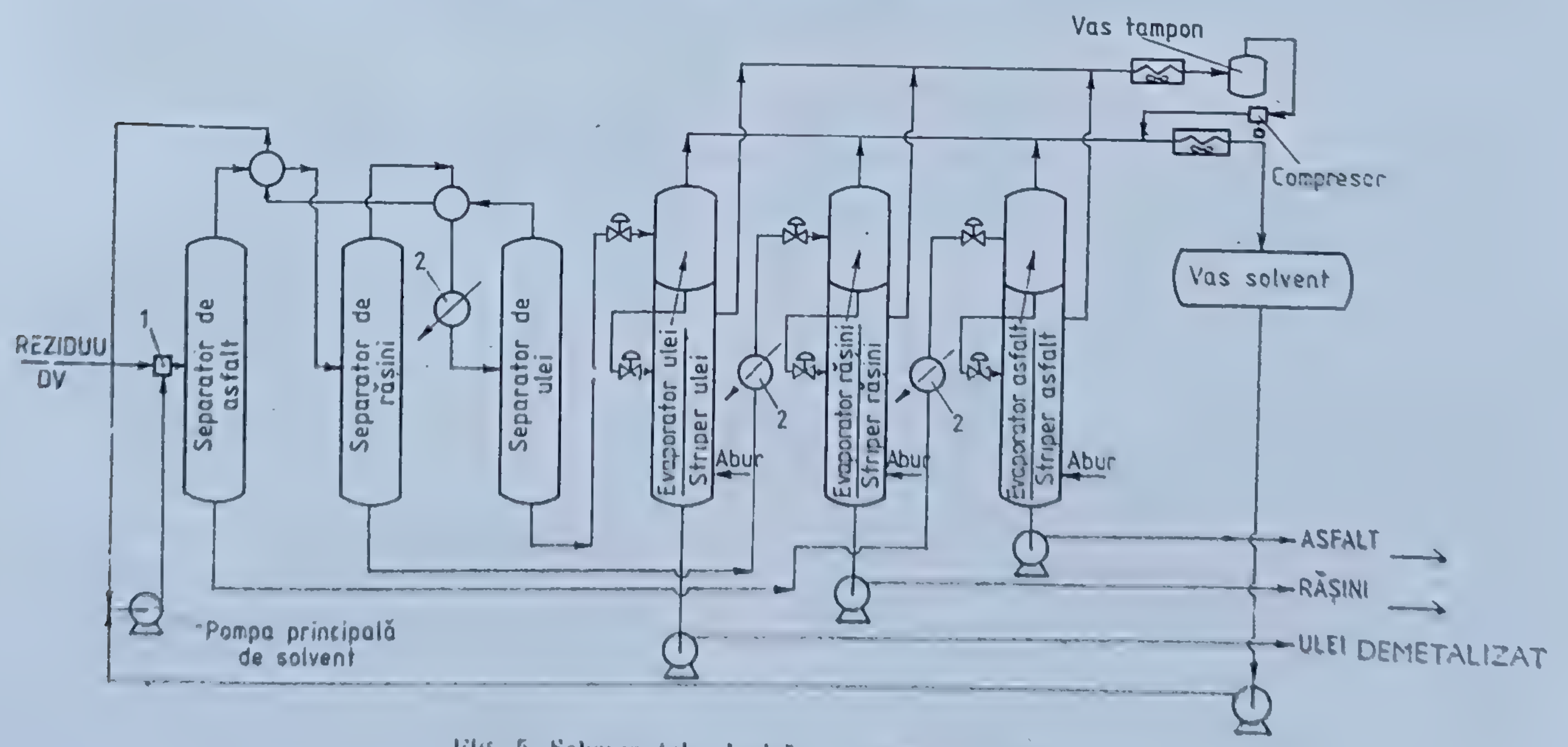

Vas tampon
Compresor
Vas solvent
REZIDUU DV
1
2
Separator de asfalt
Separator de răşini
Separator de ulei
Evaporator ulei
Striper ulei
Evaporator răşini
Striper răşini
Evaporator asfalt
Striper asfalt
Abur
Abur
Abur
ASFALT
RĂŞINI
ULEI DEMETALIZAT
Pompa principală de solvent

Fig. 5. Schema tehnologică a procesului ROSE:
1 — amestecător; 2 — încălzitor ulei.

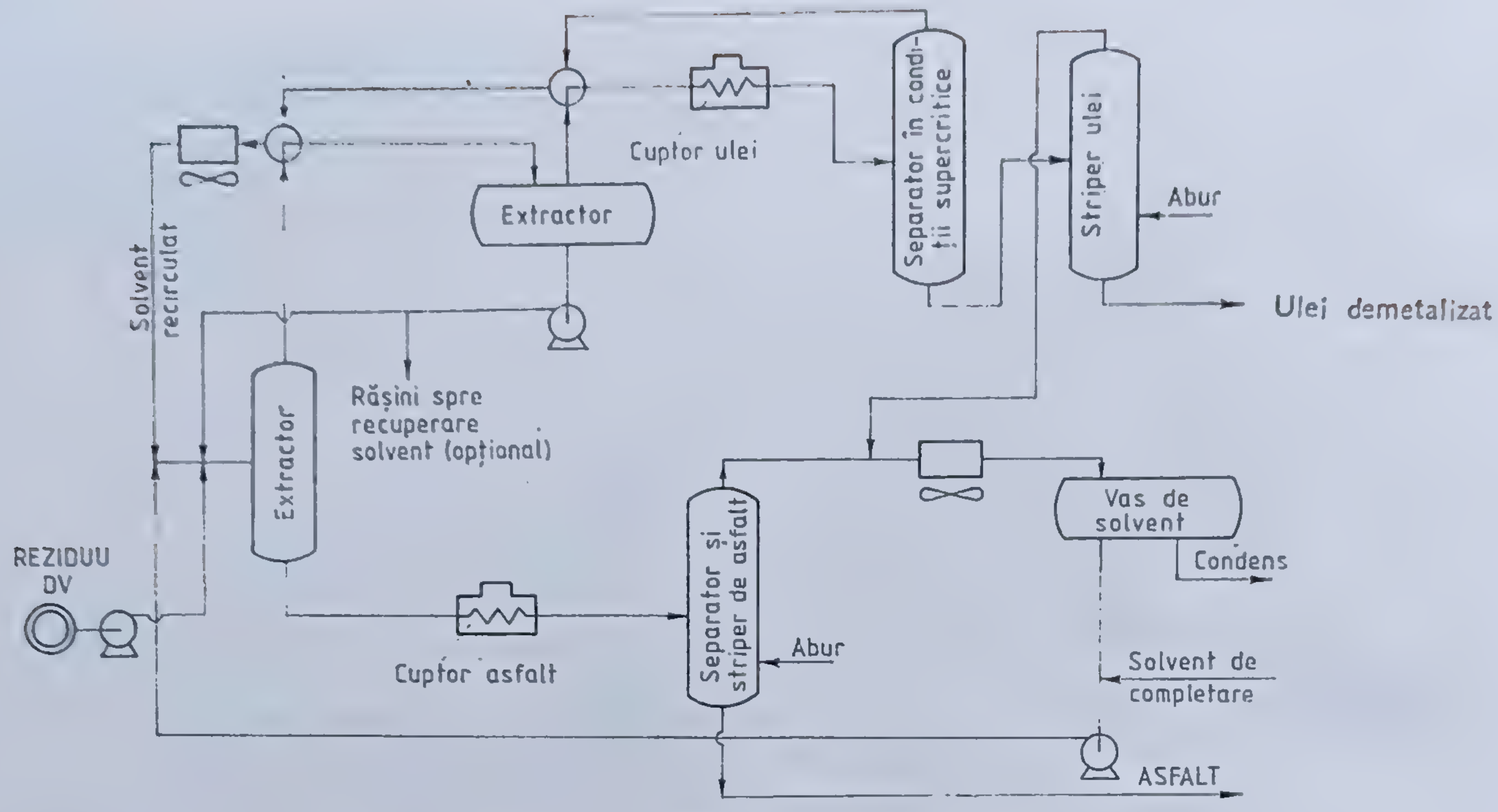


Fig. 6.

*Tabelul 4*

**Rezultate obținute într-o instalație ROSE**

| Caracteristici fizico-chimice | Reziduu de vid | Ulei | Rășini | Asfalt |
|---|---|---|---|---|
| Randament, % gr. | 100 | 52 | 30 | 18 |
| Densitate, $d_{15}^{15}$ | 1,010 | 0,924 | 1,090 | 1,140 |
| Masa moleculară (aprox.) | — | 400 | 700 | 10000 |
| Sulf, % gr. | 1,5 | 1,0 | 1,8 | 2,2 |
| Cocs Conradson, % gr. | 19,1 | 3,0 | 16,8 | 25,4 |
| Metale, ppm | | | | |
| — V | — | 6,1 | — | — |
| — Ni | — | 4,8 | — | — |
| — Fe | — | 0,7 | — | — |
| — total metale | 800 | 11,6 | 900 | 2800 |
| Punct de înmuiere (I.B.), °C | 45 | — | 71 | 160 |
| Punct de curgere, °C | — | 24 | — | — |
| Raport C/H (greutate) | — | 7,49 | 9,03 | 9,87 |

Examinînd datele prezentate în tabel pentru uleiul demetalizat, se oboservă că pentru a îndeplini condițiile de calitate menționate este necesară amestecarea acestuia cu distilat de vid, conținutul de contaminanți reducîndu-se proporțional cu creșterea fracției de distilat din amestec. În general, uleiul demetalizat sau amestecul acestuia cu distilat de vid, înainte de a fi trimis spre instalațiile de conversie este purificat într-o instalație de hidrodesulfurare. Rășinile rezultate în proces au conținutul de sulf comparabil cu cel al reziduului de vid corespunzător, dar factorul de metale este mai mic. Pot fi utilizate la fabricarea combustibilului sau valorificate superior prin prelucrare în instalații de rupere de viscozitate, hidrocracare sau cocsare. Dacă nu conțin multe metale, se pot folosi la fabricarea cocsului pentru anozi. În amestec cu asfaltul se folosesc la fabricarea unei largi game de bitumuri de calitate superioară. Asfaltul cu un punct de înmuiere cuprins între 90 și 180°C, reprezintă produsul greu de valorificat datorită conținutului mare de cocs, metale și alte elemente. Valorificarea asfaltului sub formă de combustibil este varianta cea mai uzuală. Acest combustibil va avea însă un conținut de asfaltene mai ridicat decît combustibilul provenit din reziduu de distilare atmosferică. Prin includerea unei instalații de d. în fluxul de prelucrare a unei rafinării cantitatea de combustibili grei produși poate fi redusă cu aproape 50%. În același timp se poate substitui în prelucrare un țiței ușor cu unul greu, menținînd randamentul de reziduu la aceeași valoare (fig.7). Se menționează că varianta de obținere a combustibilului greu prin amestecare cu diluenți este indicată pentru situațiile în care randamentul de asfalt nu este prea ridicat (cazul țițeiurilor ușoare). Acești combustibili pot conține pînă la 50% asfalt și din această cauză pot avea cifra de cocs Conradson de 20–25%. Dacă producția de asfalt este mai ridicată (cazul țițeiurilor grele), nu este economic să se diluze asfaltul pentru obținerea combustibilului. În acest caz este mai indicat

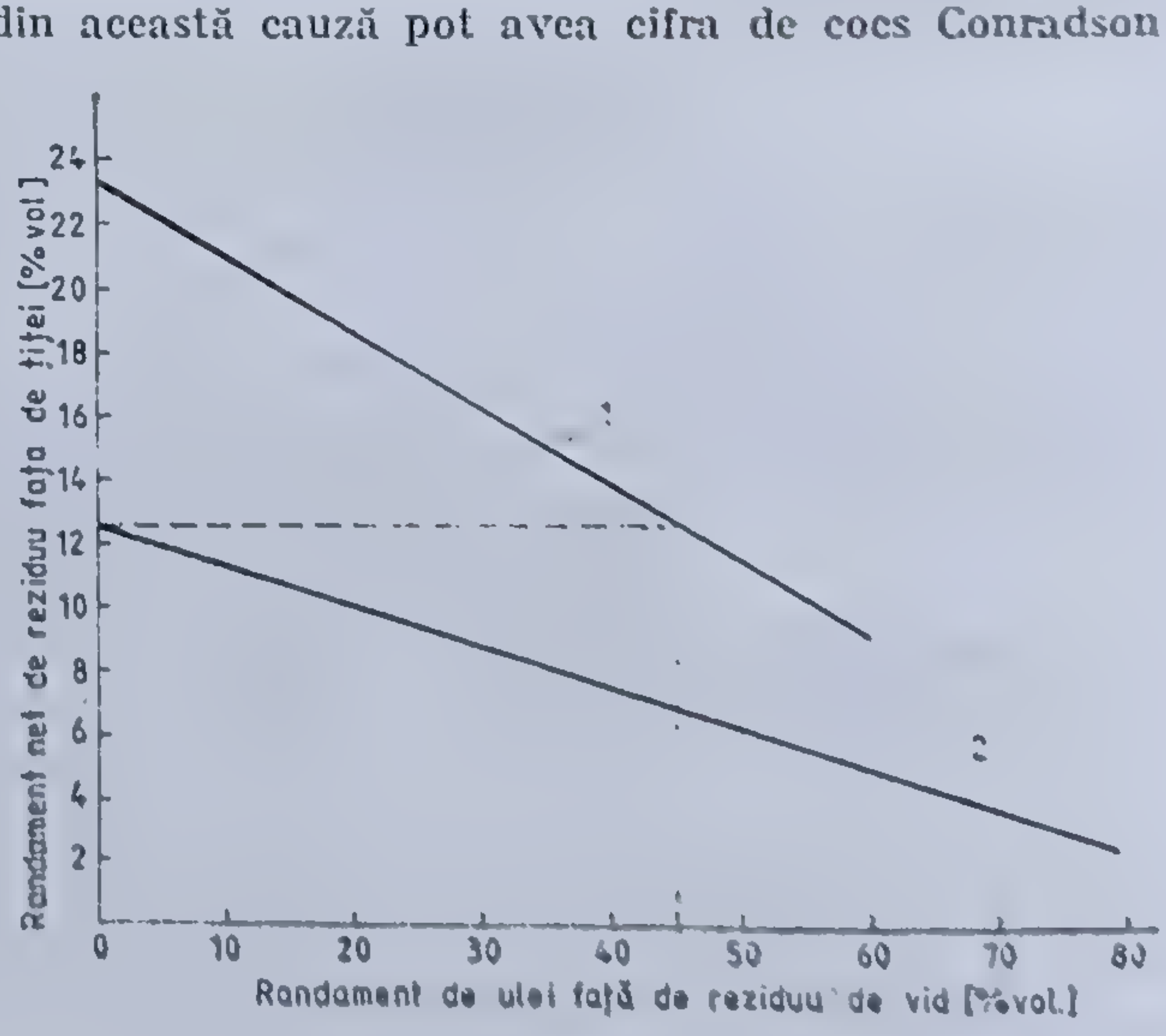


Fig. 7. Variația randamentului de ulei pentru țiței arab greu (*1*) și pentru țiței arab ușor (*2*).

să fie măcinat și să se ardă singur sau în amestec cu praf de cărbune. Se pare că aceasta reprezintă cea mai logică cale de utilizare a asfaltului, avînd în vedere și fenomenele de instabilitate observate la combustibilii grei lichizi. Datorită concentrației mari de metale în cenușa rezultată prin arderea combustibililor grei, s-au elaborat procedee de extragere a acestora, care însă nu s-au aplicat industrial. Pentru dezvoltarea procesului de d. se caută noi căi de valorificare a asfaltului. Astfel, s-au elaborat procese combinate de d. cu solvenți și cocsarea (ASCOT) sau ruperea de viscozitate a asfaltului diluat cu un concentrat aromatic (Kerr Mc Gee Refining Corp). Modalitatea de valorificare completă a asfaltului o reprezintă gazeificarea acestuia, însă acest proces necesită investiții care adesea sînt neconvingătoare.

*Bibl.:* Garwin, Leo ș.a., U. S. Patent nr. 4, 389.302,21 iun. 1983; Suciu, Gh. C., *Progrese în prelucrarea hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, București, 1984; Boulé, M. R., Corbett, R.W., Hydroc. Proc., iun., 1984, p. 73—77; Nadirov, N. K., *Neftehimiia*, nr. 4, vol. 24, 1984, p. 75—82; Nelson, S. R., Roodman, R. G., CEP, mai 1985, p. 63—68; Bonilla, J. A., *Energy Progress*, 5 nr. 4, 1985, p. 239—244; Bousquet, J., ș.a. *Pétrole Inform.*, nr. 1624, 1986, p. 83—88, 90—92.

**DEMETANARE (DEMETANIZARE)**, operație de eliminare a metanului din gazele de piroliză și din gazele naturale și asociate. La separarea prin fracționare a unui amestec multicomponent există ($c-1$) posibilități de separare, unde $c$ reprezintă numărul de componenți din amestec. Componenții adiacenți între care are loc separarea poartă numele de componenți cheie: cel de deasupra, mai ușor (mai volatil), poartă numele de cheie ușor ($c_u$), iar următorul, mai greu volatil, poartă numele de cheie greu ($c_g$). Întotdeauna componentul cheie ușor definește scopul coloanei. De exemplu, în cazul *1* din tabelul 1, unde separarea are loc intre metan și etan, metanul reprezentînd componentul cheie ușor, operația de fracționare poartă numele de **d.**: în cazul *2*, separarea are loc între etan (componentul cheie ușor) și propan, iar operația respectivă este cunoscută sub numele de deetanare; în cazul *3*, separarea are loc între propan (componentul cheie ușor) și butan, iar operația este cunoscută sub numele de depropanare; în cazul *4*, separarea are loc între butan, *izo* și/sau *n*-butan (componentul cheie ușor) și pentan, iar operația va fi de debutanare. Ținînd seama de această regulă, deizobutanarea va reprezenta operația de separare a izobutanului de *n*-butan, deizopentanarea—operația de separare a izopentanului de *n*-pentan, depentanarea—operația de separare a pentanului (*izo* și/sau *n*-pentan) de hexan ș.a.m.d. Coloanele în care se realizează aceste operații iau numele operației respective. De exemplu, coloana de **d.**, coloana de deetanare etc. Pentru separarea în componenți puri a unui amestec format din $c$ componenți sînt necesare ($c-1$) coloane de fracționare. De exemplu, în cazul amestecului din tabelul 1 sînt necesare patru coloane de fracționare în care se realizează cele patru operații: **d.**, deetanarea, depropanarea și debutanarea (fig. 1). ***D.*** prin fracționare se realizează în rafinării, combinate petrochimice și, mai recent, direct în schele petroliere, materia primă fiind constituită din gazolină, gaze de piroliză și gaze naturale și asociate. Separarea metanului de etan sau etenă este ușoară întrucît volatilitatea relativă a binarelor respective (metan-etan sau metan-etenă) este mare (7, respectiv 5). Din acest motiv, operația de **d.** necesită un număr rezonabil de talere (cca 25—30) și rații de reflux reduse (1—2.) Dificultatea mare a **d.** prin fracționare constă în nivelul scăzut al temperaturii la care trebuie efectuată această operație. Întrucît temperatura critică a metanului este —82°C pentru obținerea refluxului de

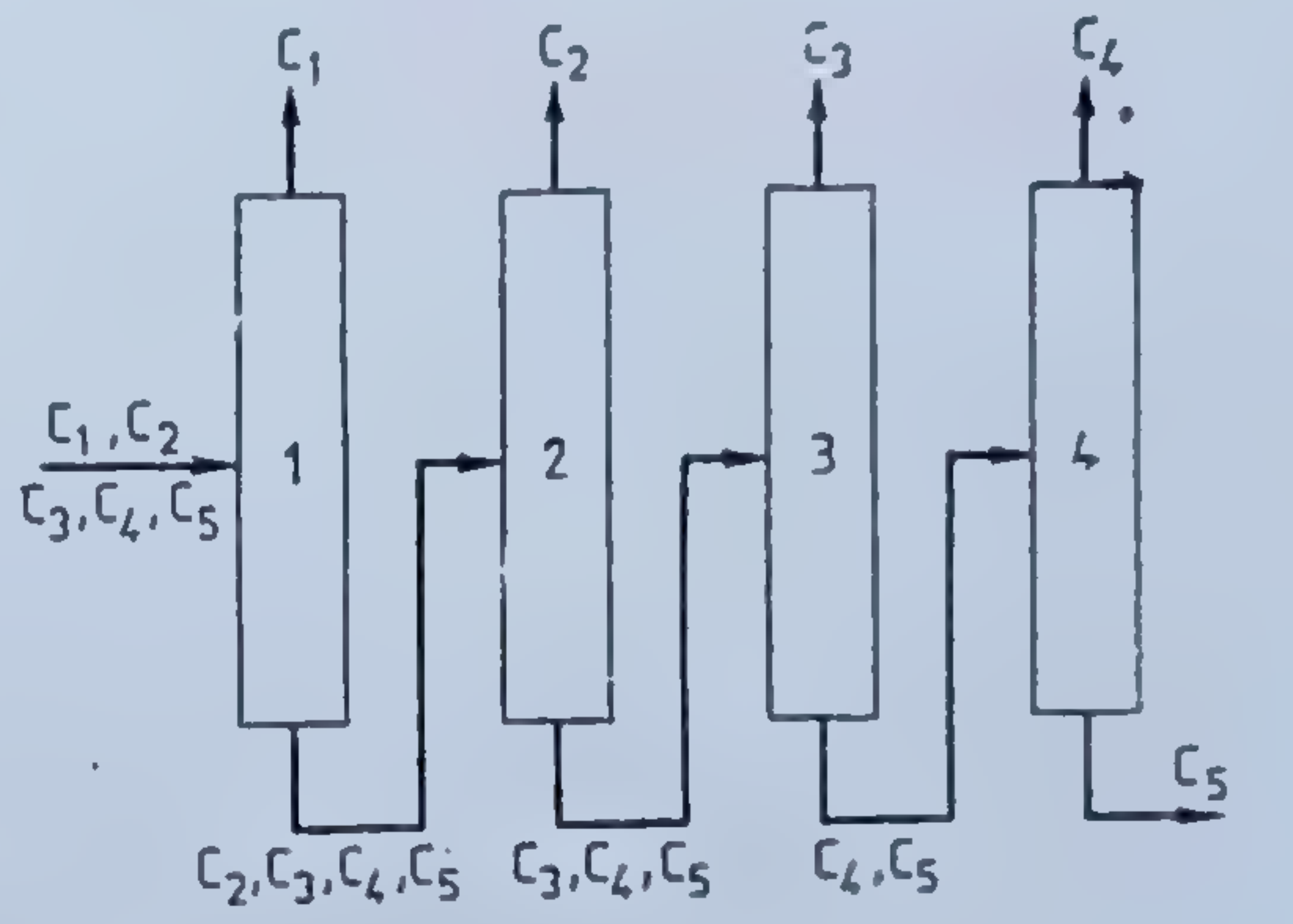


Fig. 1. Schema principială de separare a unui amestec format din 5 hidrocarburi:
*1* — coloană de demetanare; *2* — coloană de deetanare; *3* — coloană de depropanare; *4* — coloană de debutanare.

*Tabelul 1*

**Denumirea operațiilor de fracționare și poziția componenților cheie în amestec**

| Denumirea operației de fracționare | Denumirea componentului | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Metan | Etan | Propan | Butan | Pentan |
| Demetanare | Cazul 1 | | | | |
| | Metan (cu)/Etan(cg) | | Propan | Butan | Pentan |
| Deetanare | Cazul 2 | | | | |
| | Metan | Etan (cu)/Propan(cg) | | Butan | Pentan |
| Depropanare | Cazul 3 | | | | |
| | Metan | Etan | Propan(cu)/Butan(cg) | | Pentan |
| Debutanare | Cazul 4 | | | | |
| | Metan | Etan | Propan | Butan(cu)/Pentan (cg) | |

să fie măcinat și să se ardă singur sau în amestec cu praf de cărbune. Se pare că aceasta reprezintă cea mai logică cale de utilizare a asfaltului, avînd în vedere și fenomenele de instabilitate observate la combustibilii grei lichizi. Datorită concentrației mari de metale în cenușa rezultată prin arderea combustibililor grei, s-au elaborat procedee de extragere a acestora, care însă nu s-au aplicat industrial. Pentru dezvoltarea procesului de d. se caută noi căi de valorificare a asfaltului. Astfel, s-au elaborat procese combinate de d. cu solvenți și cocsarea (ASCOT) sau ruperea de viscozitate a asfaltului diluat cu un concentrat aromatic (Kerr Mc Gee Refining Corp). Modalitatea de valorificare completă a asfaltului o reprezintă gazeificarea acestuia, însă acest proces necesită investiții care adesea sînt neconvingătoare.

*Bibl.:* Garwin, Leo ș.a., U. S. Patent nr. 4, 380.302,21 iun. 1983; Suciu, Gh. C., *Progrese în prelucrarea hidrocarburilor*, Ed. Tehnică, București, 1984; Boulé, M. R., Corbett, R.W., Hydroc. Proc., iun., 1984, p. 73—77; Nadirov, N. K., *Neftehimiia*, nr. 4, vol. 24, 1984, p. 75—82; Nelson, S. R., Roodman, R. G., CEP, mai 1985, p. 63—68; Bonilla, J. A., *Energy Progress*, 5 nr. 4, 1985, p. 239—244; Bousquet, J., ș.a. *Pétrole Inform.*, nr. 1624, 1986, p. 83—88, 90—92.

**DEMETANARE (DEMETANIZARE)**, operație de eliminare a metanului din gazele de piroliză și din gazele naturale și asociate. La separarea prin fracționare a unui amestec multicomponent există $(c-1)$ posibilități de separare, unde $c$ reprezintă numărul de componenți din amestec. Componenții adiacenți între care are loc separarea poartă numele de componenți cheie: cel de deasupra, mai ușor (mai volatil), poartă numele de cheie ușor ($c_u$), iar următorul, mai greu volatil, poartă numele de cheie greu ($c_g$). Întotdeauna componentul cheie ușor definește scopul coloanei. De exemplu, în cazul *1* din tabelul 1, unde separarea are loc între metan și etan, metanul reprezentînd componentul cheie ușor, operația de fracționare poartă numele de **d.**: în cazul *2*, separarea are loc între etan (componentul cheie ușor) și propan, iar operația respectivă este cunoscută sub numele de deetanare; în cazul *3*, separarea are loc între propan (componentul cheie ușor) și butan, iar operația este cunoscută sub numele de depropanare; în cazul *4*, separarea are loc între butan, *izo* și/sau *n*-butan (componentul cheie ușor) și pentan, iar operația va fi de debutanare. Ținînd seama de această regulă, deizobutanarea va reprezenta operația de separare a izobutanului de *n*-butan, deizopentanarea—operația de separare a izopentanului de *n*-pentan, depentanarea—operația de separare a pentanului (*izo* și/sau *n*-pentan) de hexan ș.a.m.d. Coloanele în care se realizează aceste operații iau numele operației respective. De exemplu, coloana de d., coloana de deetanare etc. Pentru separarea în componenți puri a unui amestec format din $c$ componenți sînt necesare $(c-1)$ coloane de fracționare. De exemplu, în cazul amestecului din tabelul 1 sînt necesare patru coloane de fracționare în care se realizează cele patru operații: d., deetanarea, depropanarea și debutanarea (fig. 1). **D.** prin fracționare se realizează în rafinării, combinate petrochimice și, mai recent, direct în schele petroliere, materia primă fiind constituită din gazolină, gaze de piroliză și gaze naturale și asociate. Separarea metanului de etan sau etenă este ușoară întrucît volatilitatea relativă a binarelor respective (metan-etan sau metan-etenă) este mare (7, respectiv 5). Din acest motiv, operația de d. necesită un număr rezonabil de talere (cca 25—30) și rații de reflux reduse (1—2.) Dificultatea mare a d. prin fracționare constă în nivelul scăzut al temperaturii la care trebuie efectuată această operație. Întrucît temperatura critică a metanului este —82°C pentru obținerea refluxului de

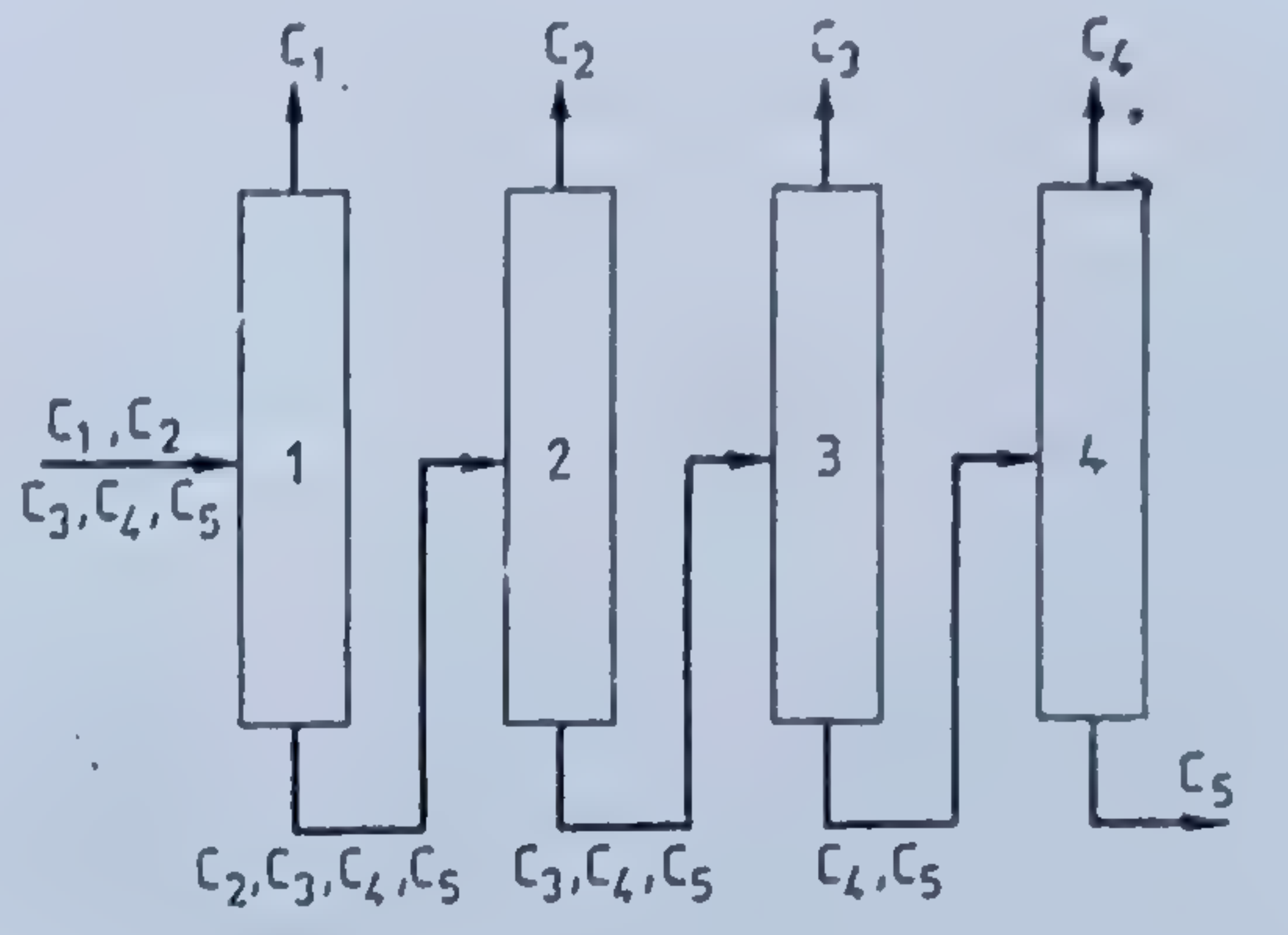


Fig. 1. Schema principială de separare a unui amestec format din 5 hidrocarburi:
*1* — coloană de demetanare; *2* — coloană de deetanare; *3* — coloană de depropanare; *4* — coloană de debutanare.

*Tabelul 1*

**Denumirea operațiilor de fracționare și poziția componenților cheie în amestec**

| Denumirea operației de fracționare | Denumirea componentului | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Metan | Etan | Propan | Butan | Pentan |
| Demetanare | Cazul 1 | | | | |
| | Metan (cu)/Etan(cg) | | Propan | Butan | Pentan |
| Deetanare | Cazul 2 | | | | |
| | Metan | Etan (cu)/Propan(cg) | | Butan | Pentan |
| Depropanare | Cazul 3 | | | | |
| | Metan | Etan | Propan(cu)/Butan(cg) | | Pentan |
| Debutanare | Cazul 4 | | | | |
| | Metan | Etan | Propan | Butan(cu)/Pentan (cg) | |

metan la vîrful coloanei este necesar ca temperatura de condensare, respectiv temperatura din vasul de reflux, să fie mai mică decît temperatura critică. Aceasta înseamnă că pentru condensarea parțială a vaporilor de vîrf trebuie să se folosească un agent frigorific, de obicei etenă, cu ajutorul căruia se poate obține o temperatură de −95°C. Dificultatea condensării este și mai mare în cazul d. gazelor de piroliză întrucît acestea conțin și hidrogen care îngreuiază condensarea vaporilor chiar și la această temperatură scăzută. Din acest motiv, vaporii de la vîrful coloanei sînt condensați parțial, faza lichidă (metan cu puțin hidrogen) servind drept reflux la coloană, iar faza vapori (metan+hidrogen) destinzîndu-se pînă la o presiune apropiată de cea atmosferică într-o turbină de expansiune, în vederea micșorării temperaturii, după care răcește fluxul de alimentare al coloanei de d., iar apoi intră în rețeaua de gaze combustibile. În practica industrială se cunosc trei moduri de d. a gazelor de piroliză în funcție de presiunea de lucru: fracționarea la presiune ridicată ($P = 34-36$ bar), iar condensarea vaporilor de la vîrf se face cu etenă lichidă, temperatura de la vîrf $t_v$ fiind de $-95\ldots-98$°C, iar temperatura alimentării $t_f$ de $-20\ldots.-55$°C; fracționarea la presiune medie ($P = 8-10$ bar) cînd $t_f = -100\ldots-105$°C, iar $t_v = -130\ldots$ $\ldots-140$°C, iar condensarea vaporilor de la vîrf se face cu metan lichid; fracționarea la presiuni scăzute ($P = 1-3$ bar); cea mai mare răspîndire o are însă fracționarea la presiuni ridicate. **D.** gazelor naturale sau asociate, care au un conținut foarte ridicat de metan, se realizează tot prin fracționare la temperatură scăzută. Noutatea operației constă în faptul că această temperatură nu se obține cu ajutorul unui agent frigorific, ci cu ajutorul turbinei de expansie, cuplată pe același ax cu un compresor (fig. 2). Coloana de d. are numai secție de stripare. Ea separă pe la vîrf metanul și cca 20% din etan, iar pe la bază o gazolină demetanată, cunoscută sub numele de fracție $C_{2+}$. De aceea, coloana de d. mai poartă numele și de coloană de recuperare a fracției $C_{2+}$. Operația și coloana de d. se întîlnesc și în cazul instalațiilor de recuperare a gazolinei din gazele naturale prin absorbție-desorbție-fracționare conform schemei din fig. 3. Coloana *2* de d., cunoscută și sub numele de coloană dublă de absorbție (zona *a*)—desorbție (zona *b*), are rolul de a elimina pe la vîrf practic tot metanul din fluxul de alimentare ce vine din refierbătorul coloanei *1* de absorbție, iar pe la bază, absorbantul și fracția $C_{2+}$. Presiunea de lucru în această coloană este de 25—35 bar, temperatura la vîrf $-25\ldots-35$°C, iar temperatura la bază 90...100°C.

V. *Deetanare, Depropanare, Debutanare, Fracționare*

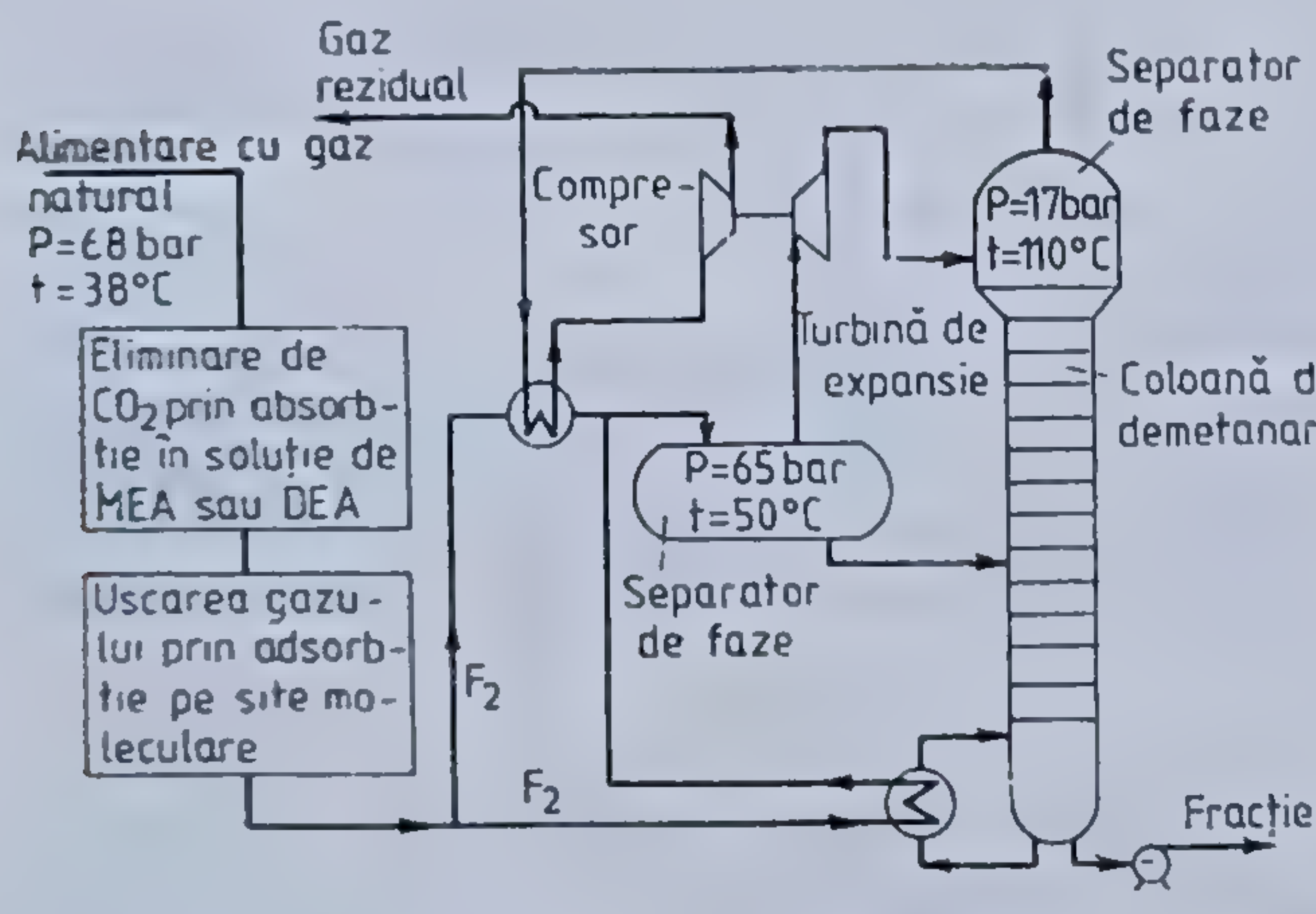


Fig. 2. Schema tehnologică a instalației de demetanare a gazelor naturale prin fracționare directă la temperaturi scăzute.

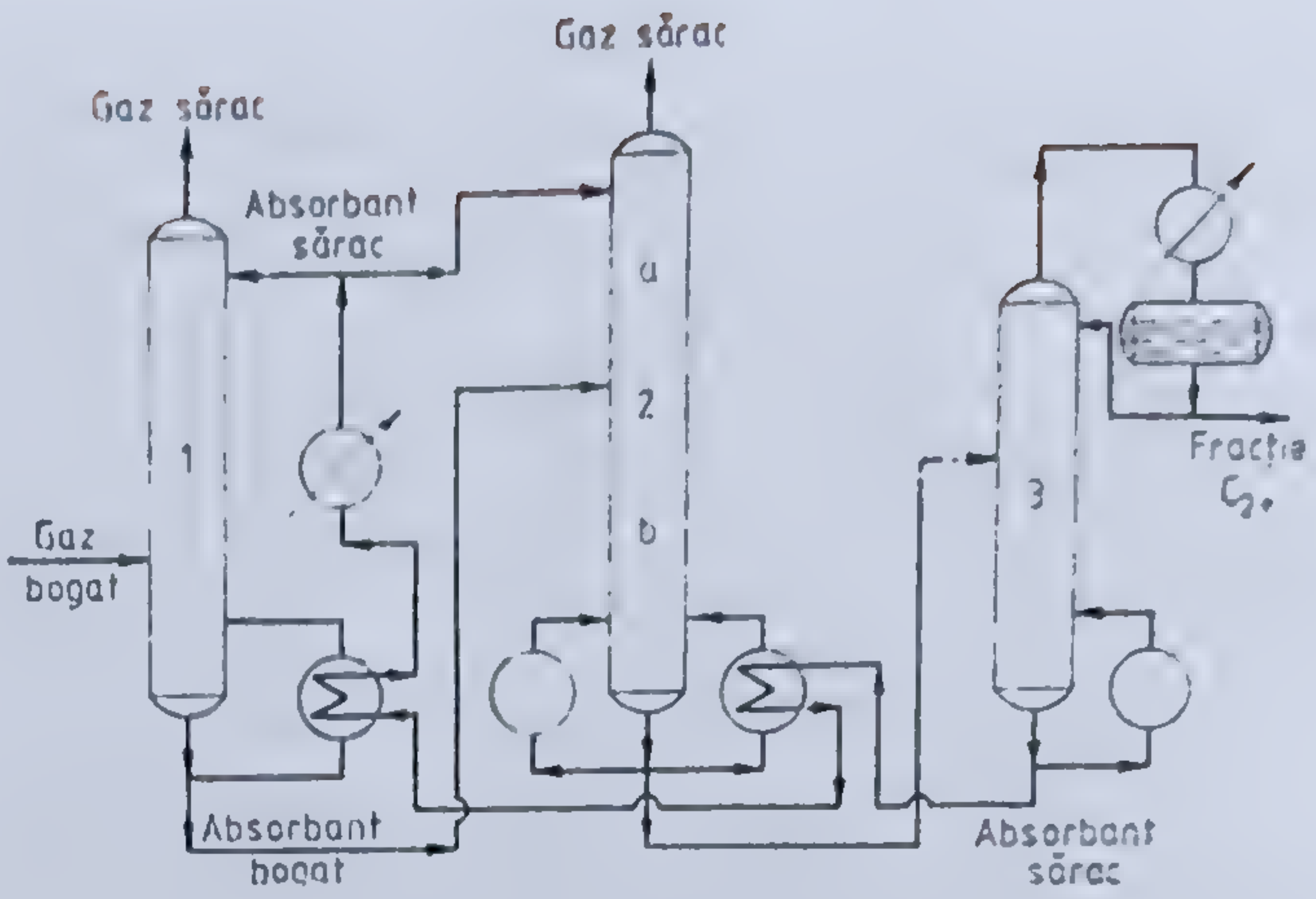
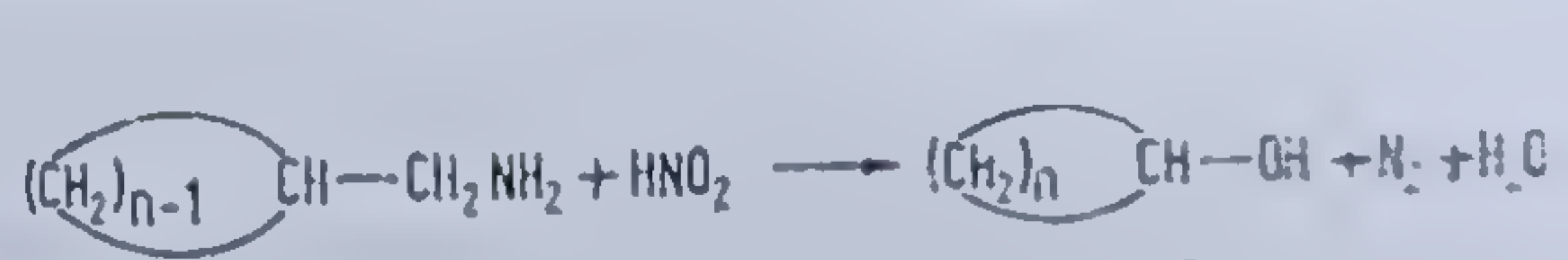


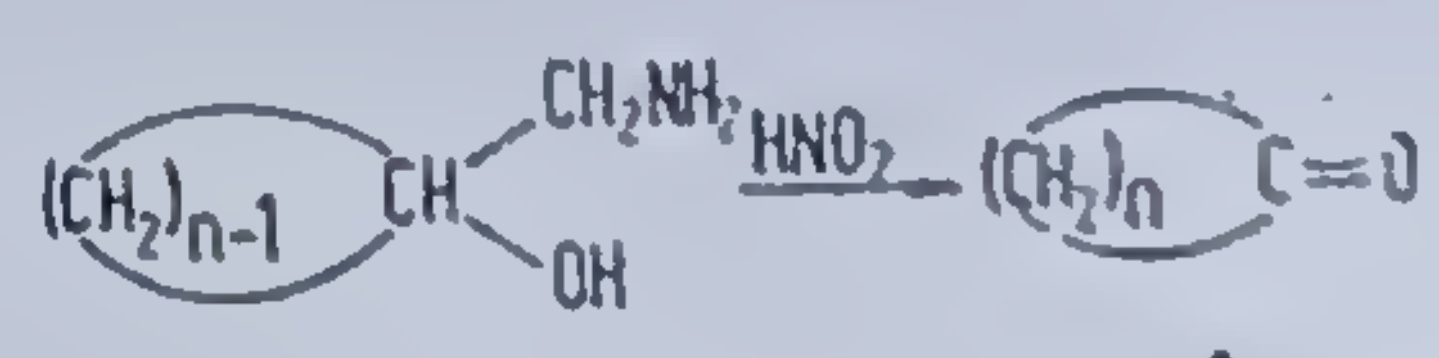
Fig. 3. Schema tehnologică a instalației de demetanare a gazelor naturale prin absorbție-desorbție-fracționare: *1*—coloană de absorbție; *2*—coloană dublă de absorbție-desorbție; *3* — coloană de fracționare.

**DEMIANOV, TRANSPOZIȚIA ~,** reacție ce are loc la tratarea aminelor ciclice de tipul **1** cu acid azotos, produsul de reacție fiind un alcool **2** care conține în ciclu un atom de carbon mai mult decît materia primă:



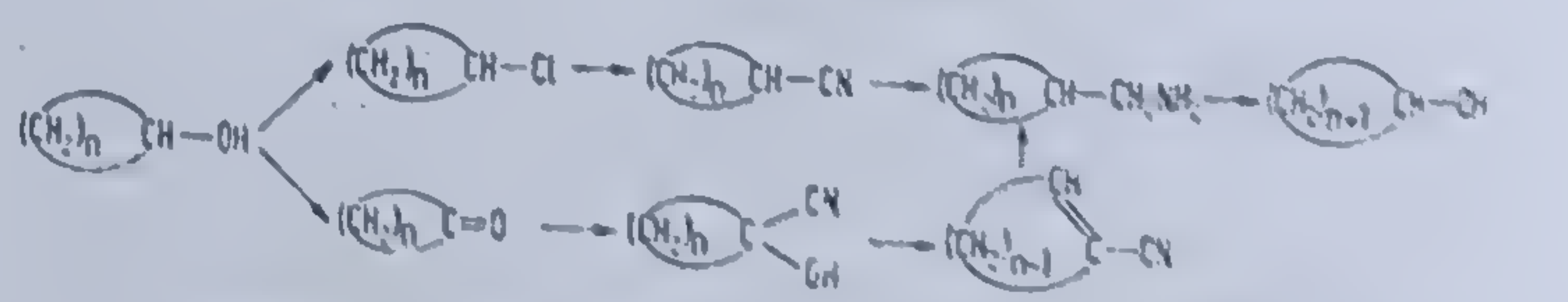
1 2

Transpoziția Demianov este o reacție de desaminare (v. *Desaminare, reacții de ~*) însoțită de transpoziție cu lărgire de ciclu. Această reacție a fost descoperită de Demianov și Lișnicov în 1901, care au observat că la tratarea aminometilciclobutanului cu acid azotos se formează ciclopentanol. Reacția a fost extinsă de către Tieffneau, Weill și Tschubar în 1937 la 1-hidroxi-aminometilcicloalcani **3** care, la desaminare, dau cetone ciclice, **4**:

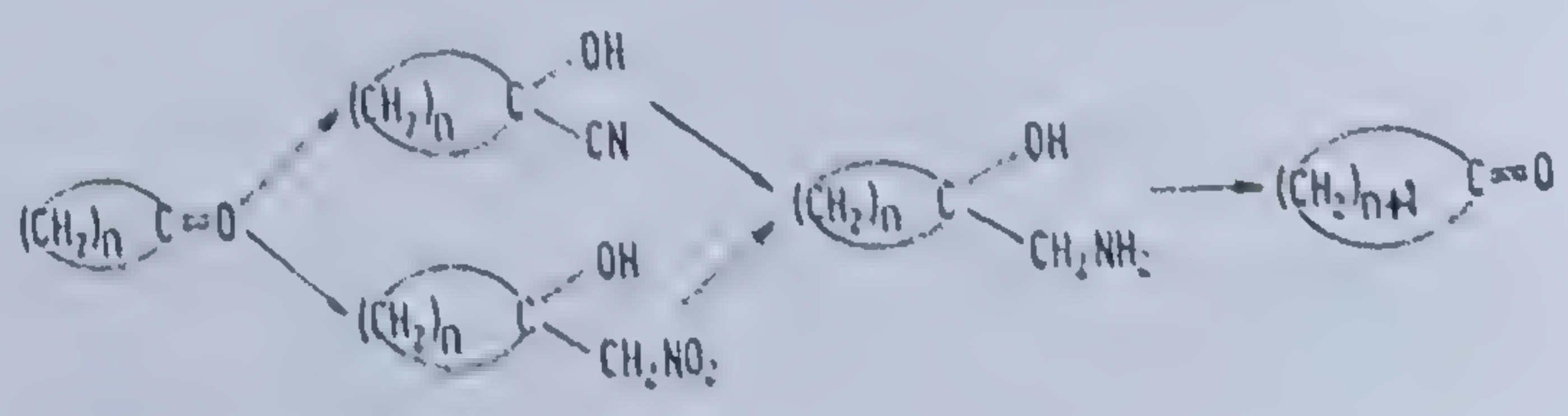


3 4

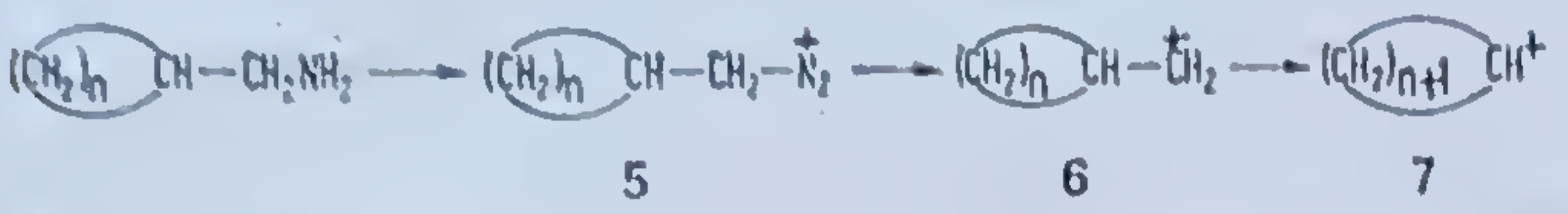
Această variantă a transpoziției Demianov este cunoscută în literatura de specialitate sub numele de transpoziția Tieffneau-Demianov. Transpoziția Demianov permite transformarea unui cicloalcanol în homologul său imediat superior printr-una dintre următoarele secvențe de reacții, avînd din această cauză o mare valoare sintetică:



Transpoziția Tieffneau-Demianov este mai ușor de adaptat pentru transformarea unei cicloalcanone în homologul ei superior:

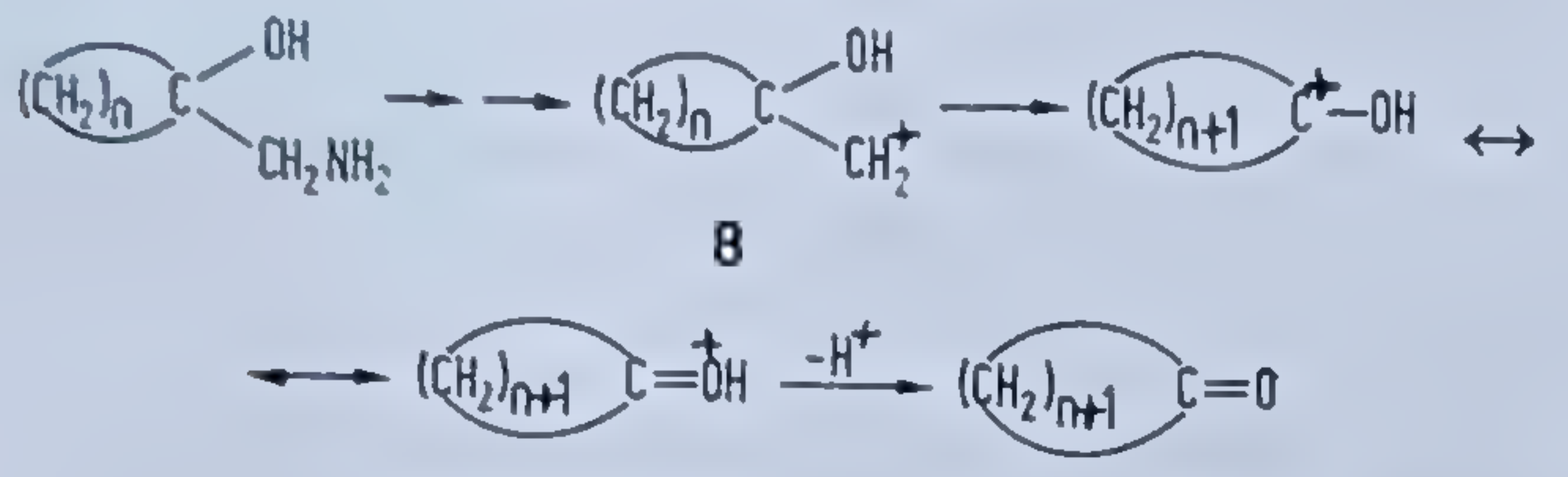


Mecanismul transpoziției Demianov este de tip ionic. La tratarea aminei cu acid azotos se formează sarea de diazoniu 5 instabilă, care generează carbocationul primar 6, iar acesta



5 6 7

se transpune la carbocationul secundar 7. Produșii de reacție se formează din carbocationii 6 și 7 prin captarea unei specii nucleofile sau printr-o reacție de eliminare. În sprijinul acestui mecanism pledează faptul că în transpoziția Demianov se obțin produșii normali de stabilizare ai carbocationilor, și anume alcoolul cu schelet transpus și cel care conservă scheletul inițial, alături de olefine și alți produși de reacție cu solventul (de exemplu acetați atunci cînd desaminarea se efectuează în acid acetic). Transpoziția Tieffneau-Demianov decurge printr-un mecanism asemănător:



8

Datorită faptului că în ionul 8 spre deosebite de 6 nu există atomi de hidrogen în poziția β față de sarcină, transpoziția Tieffneau-Demianov este o reacție mai curată decît transpoziția Demianov (nu se formează olefine, reacția decurge cu randament mai mare). Acest lucru rezultă din compararea datelor publicate în literatura de specialitate și menționate în tabelul 1.

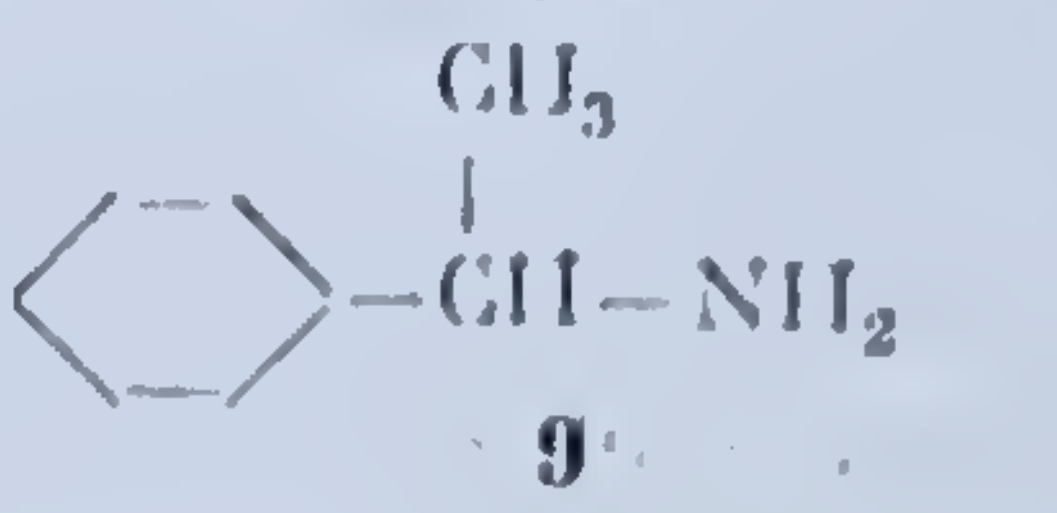
Substituirea atomului de carbon ce poartă grupa amino cu radicali alchil sau aril împiedică, în general, transpoziția Demianov. Astfel, amina 9 nu dă lărgire de ciclu, iar 10 formează doar 17% alcool transpus:

*Tabelul 1*

**Randamente obținute în transpoziția Demianov ***

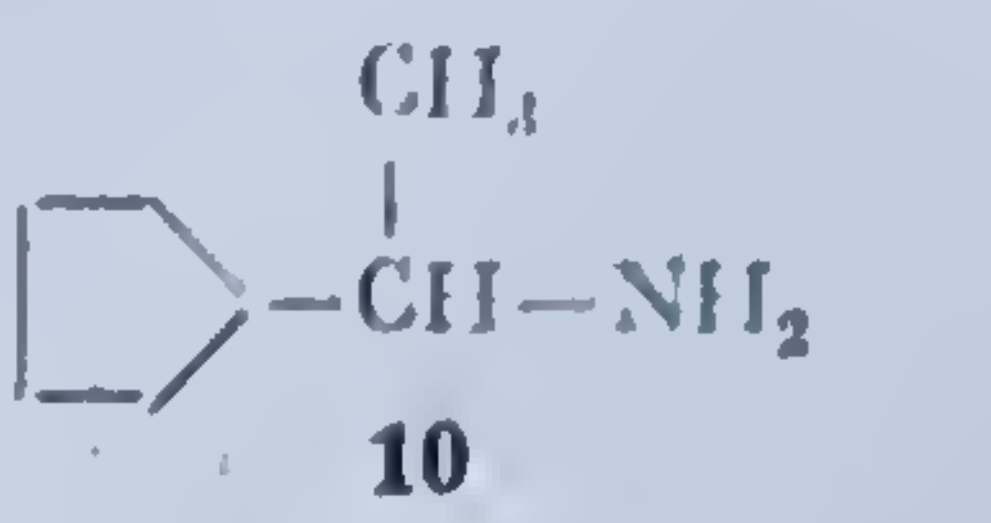
| Nr. atomi în ciclu | Compus | Alcool transpus | Alcool ne-transpus | Olefine |
|---|---|---|---|---|
| 3 | Aminometilciclopropan | 17<br>50 | 17<br>50 | —<br>— |
| 4 | Aminometilciclobutan | 47 | 48 | — |
| 5 | Aminometilciclopentan | 7<br>30 | —<br>3 | —<br>— |
|  | 1-Hidroxi-aminometil-ciclopentan | 75 | — | — |
| 6 | Aminometilciclohexan | 29<br>35<br>64 | 15<br>8—10<br>— | 27<br>10—12<br>21 |
|  | 1-Hidroxi-aminometilciclohexan | 60<br>65<br>57 | —<br>—<br>— | —<br>—<br>— |
| 7 | 1-Hidroxi-aminometil-cicloheptan | 61<br>70 | —<br>— | —<br>— |
| 8 | Aminometilciclooctan | 11<br>18 | 21<br>26 | 24<br>38 |
|  | 1-hidroxi-aminometilcicloheptan | 50<br>57 | —<br>— | —<br>— |

* În unele cazuri sînt prezentate randamentele obținute de diferiți autori. Se observă că în transpoziția Demianov randamentele variază uneori în limite foarte largi.



$$\underset{\text{C}_6\text{H}_{11}}{}\!-\!\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\!-\!\text{NH}_2$$

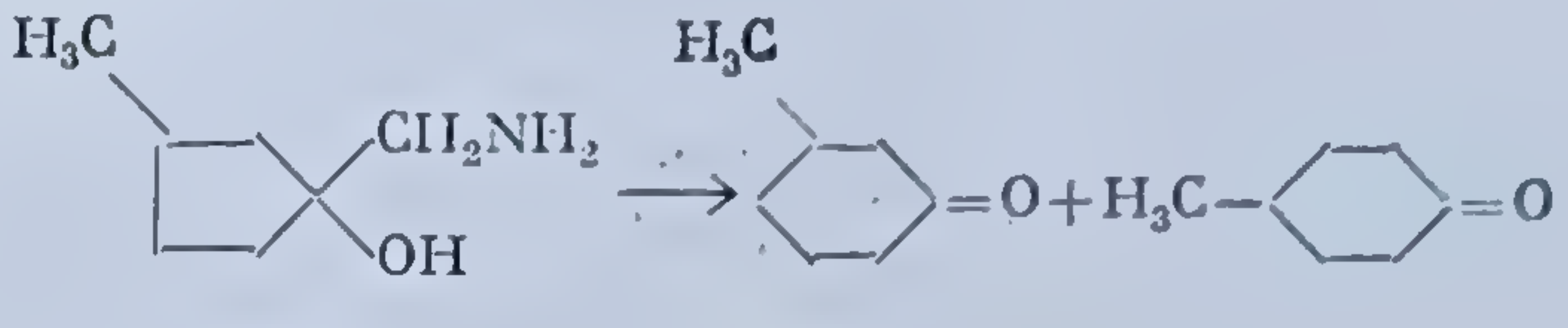
9



$$\underset{\text{C}_5\text{H}_9}{}\!-\!\overset{\text{CH}_3}{\overset{|}{\text{CH}}}\!-\!\text{NH}_2$$

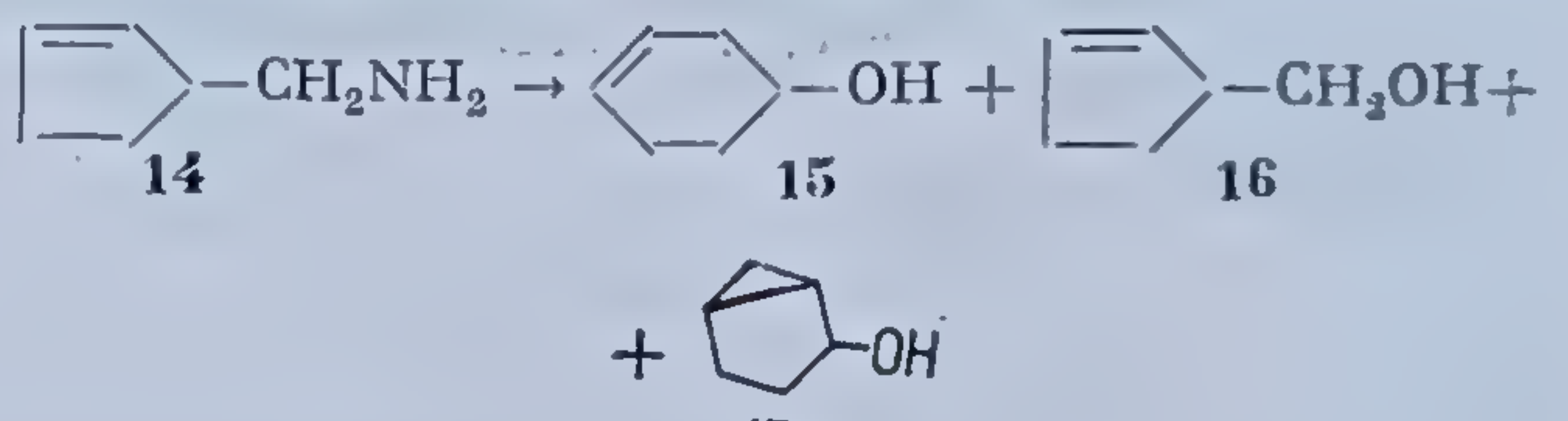
10

Existența unui substituent plasat în această poziție nu împiedică însă desfășurarea transpoziției Tieffneau-Demianov. Atunci cînd există un substituent în ciclu se formează, în general, amestecuri de alcooli transpuși izomeri. Aminoalcoolul 11 suferă transpoziție Demianov formînd, cu randament global de 70%, amestecul în proporții egale al cetonelor izomere 12 și 13:



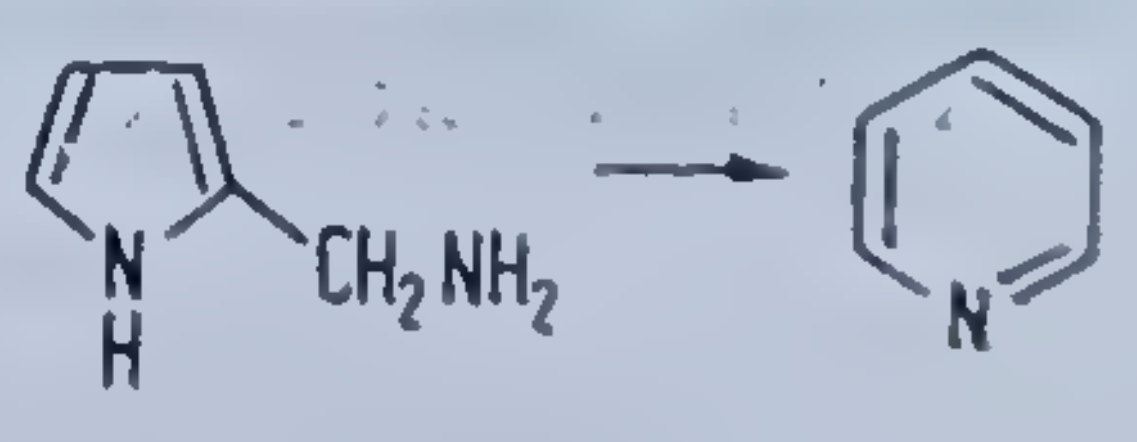
11 12 13

În cazul în care sistemul ciclic este nesaturat pot apărea și reacții secundare. Astfel, aminometilciclopentena 14 dă numai 15% produs normal de transpoziție Demianov (15), alături de 14% alcool netranspus 16, dar produsul principal al reacției (79%) este alcoolul biciclic 17, rezultat prin asistența dublei legături la centrul de reacție:



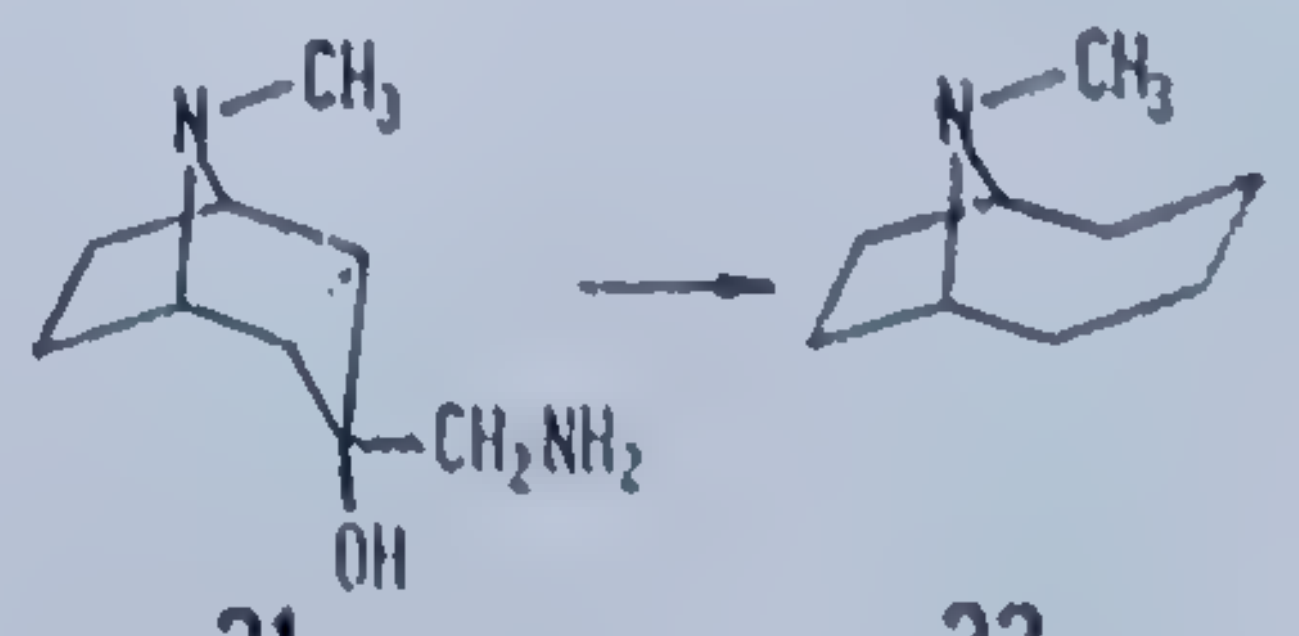
14 15 16 17

Transpoziția Demianov a fost aplicată și la sisteme heterociclice, dar în acest caz randamentele sînt mici. Un exemplu îl constituie formarea piridinei 19 din derivatul de pirol 20:

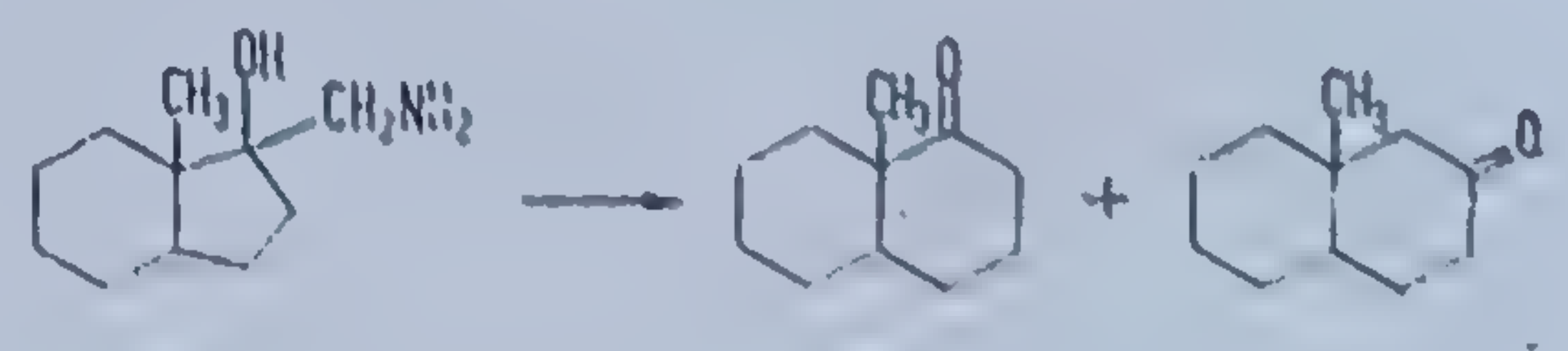


19 20

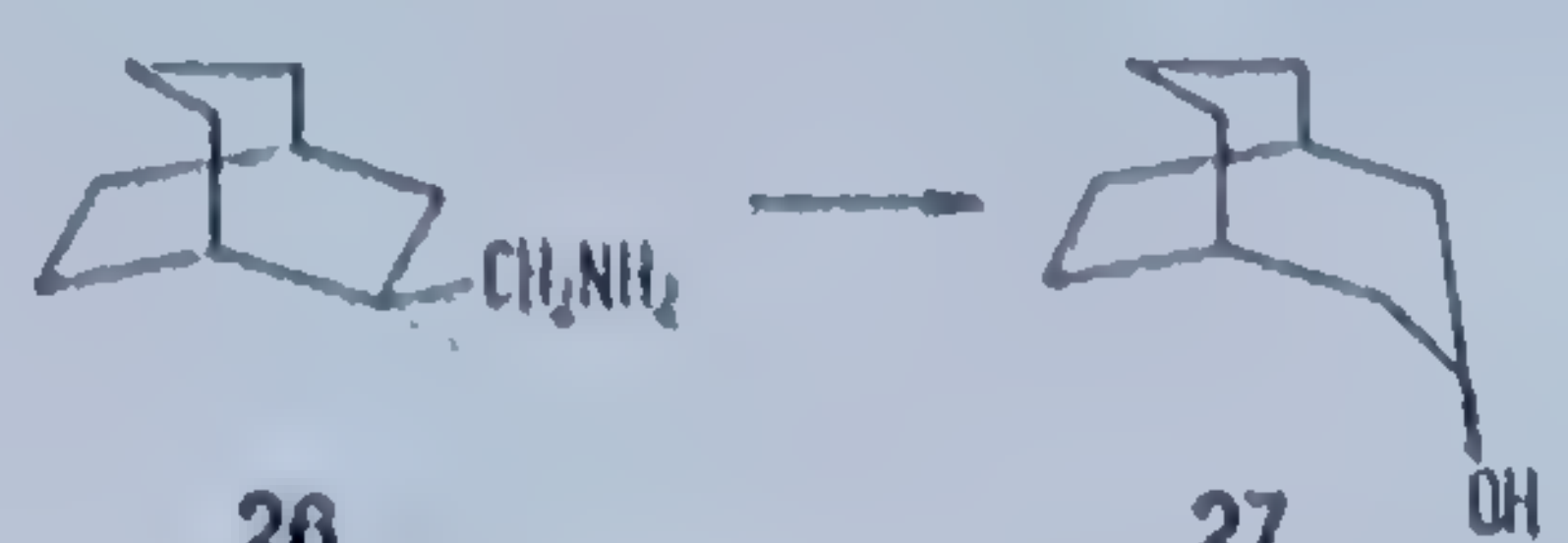
Aplicațiile sintetice cele mai importante ale transpoziției Demianov și ale transpoziției Tieffneau-Demianov sînt în domeniul sistemelor policiclice. Astfel, derivatul de tropan 21 se transformă cu randament foarte bun în cetona 22, decalonele 24 și 25 pot fi sintetizate din 23, iar alcoolul 27 se prepară cu randament de 71% din amina 26:



21 22

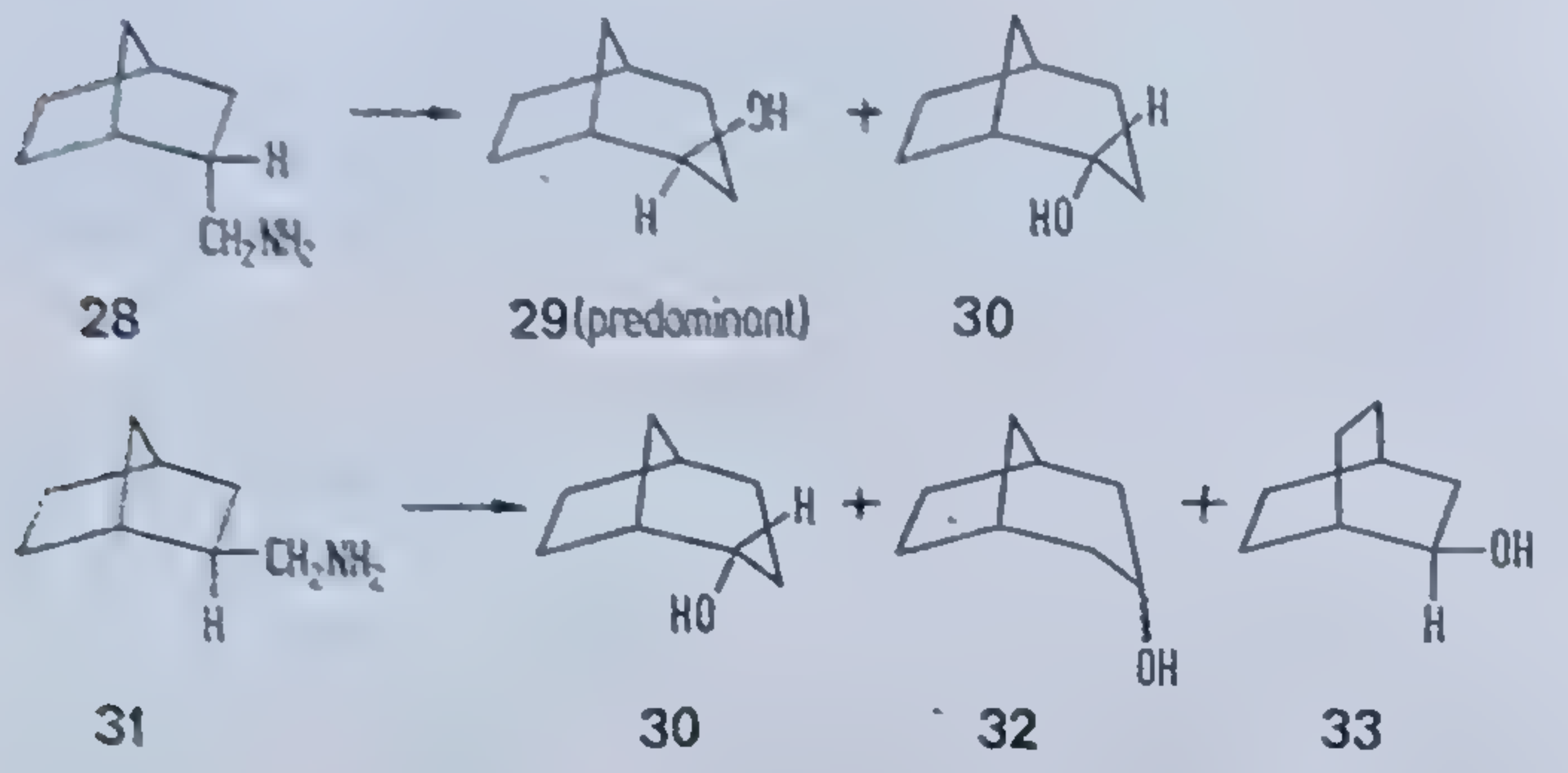


23 24 25



26 27

În sistemul biciclo [2.2.1] heptanic mersul reacţiei depinde foarte mult de configuraţia materiei prime. Astfel, amina 28 cu configuraţie *endo* formează un amestec al alcoolilor 29 şi 20 în care predomină 29, în timp ce izomerul *endo* 31 furnizează produşii de transpoziţie Demianov 30 şi 32 alături de alcoolul 33, obţinut printr-o transpoziţie Meerwein-Wagner de schelet:


28 29 (predominant) 30

31 30 40% 32 30% 33 20%

**DEMINERALIZAREA APEI**, operaţie care constă în eliminarea tuturor sărurilor din apă. Se realizează pe cale termică, prin distilare sau congelare; pe cale chimică, prin schimb ionic; prin procedee cu membrană (osmoză inversă, electrodializă).

**Demineralizarea termică**

Procedeele de demineralizare termică a apei se bazează pe schimbarea stării de agregare a apei de tratat, fie în vapori (procedee prin evaporare şi condensare), fie în cristale de gheaţă (procedee prin congelare).

*Procedeele de demineralizare termică prin evaporare şi condensare* constau în evaporarea apei de tratat şi condensarea aburului produs. Prin evaporare, sărurile se concentrează în apă, aburul produs avînd un conţinut redus de săruri. Pentru demineralizarea termică se utilizează vaporizatoare şi transformatoare de abur. Vaporizatoarele produc condensat primar şi distilat secundar — ambele utilizate în circuitul termic al centralelor termoelectrice. Transformatoarele produc condensat primar — utilizat în circuitul termic al centralelor — şi abur secundar pentru alimentarea consumatorilor din afara centralelor. Funcţional, ambele sisteme prezintă aceleaşi caracteristici: — „primarul" aparatului este alimentat cu abur care, prin condensare, cedează energia termică fluidului din „secundar"; — „secundarul" este alimentat cu apă, care se vaporizează producînd „abur secundar". Calitatea distilatului obţinut din aceste aparate depinde de factori constructivi şi funcţionali, determinanţi fiind sistemul de repartiţie a emulsiei apă-abur, lungimea ţevilor, precizia reglării nivelului apei în aparat, calitatea apei din secundar. În funcţie de numărul de trepte de vaporizare se obţine un distilat cu un conţinut de săruri totale de 0,5—25 mg/l (respectiv o conductivitate electrică de 1,0—50 μS/cm) şi un conţinut de silice de 0,02—0,2 mg/l. Utilizarea instalaţiilor cu o singură treaptă nu este rentabilă din punct de vedere economic, pentru 1 t abur obţinîndu-se numai 0,85—0,95 t distilat. Cu creşterea numărului de trepte cantitatea de distilat, obţinută cu 1 t abur primar, creşte la 1,4—1,65, 3,0—3,2 şi 3,5—3,7 t pentru instalaţiile cu două, patru şi, respectiv, cinci trepte. Dintre procedeele de vaporizare, cel mai răspîndit în prezent şi, în acelaşi timp, cel pentru care pe plan mondial s-au executat cele mai mari capacităţi (pînă la 1 500—2 000 l/s), este procedeul denumit *evaporare instantanee cu efect multiplu* (fig. 1). Acesta se bazează, în principiu, pe introducerea apei cu conţinut de săruri, încălzită cu ajutorul aburului, în recipiente succesive, menţinute fiecare la presiune mai mică decît presiunea de saturare a apei cu conţinut de săruri, la temperatura la care funcţionează recipientul respectiv. În acest fel o parte din apă este evaporată instantaneu în fiecare din recipientele respective şi apoi condensată. Condensarea se face pe conductele care transportă apa brută spre punctul de încălzire, fiind colectată în tăvi amplasate sub pachetul de conducte. Apa încărcată cu săruri este parţial recirculată, în acest fel recuperîndu-se o parte din energia termică.

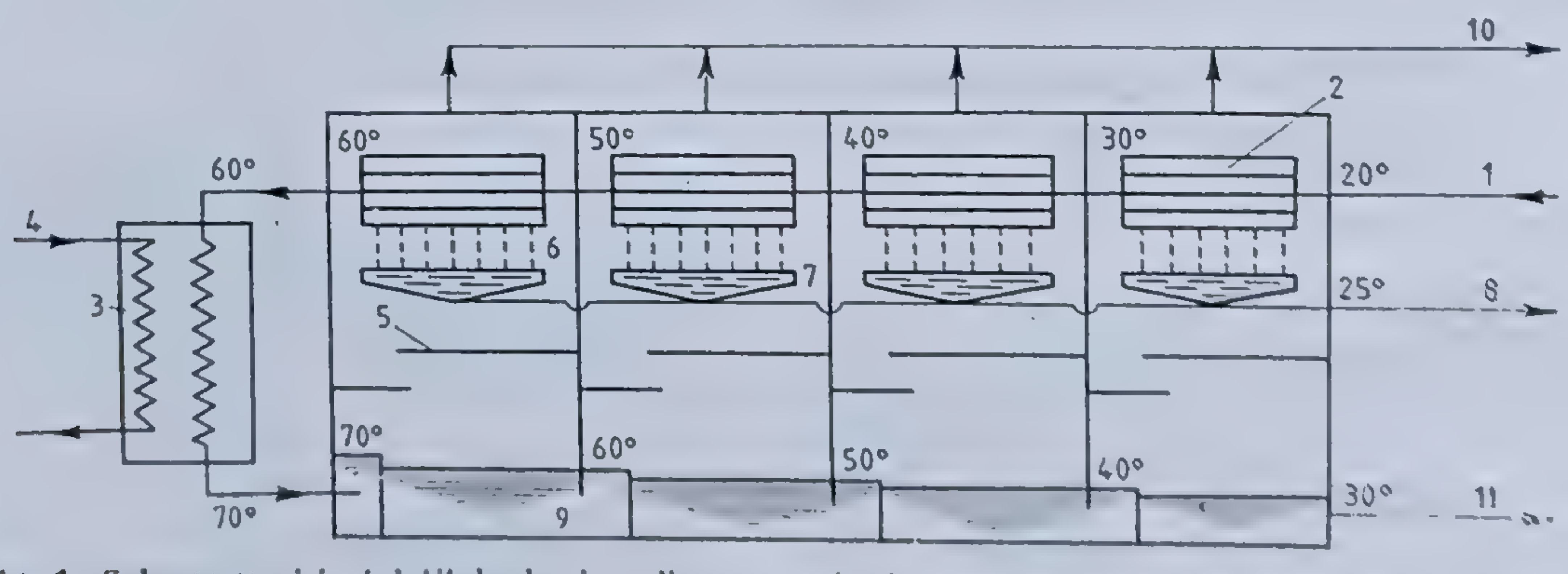
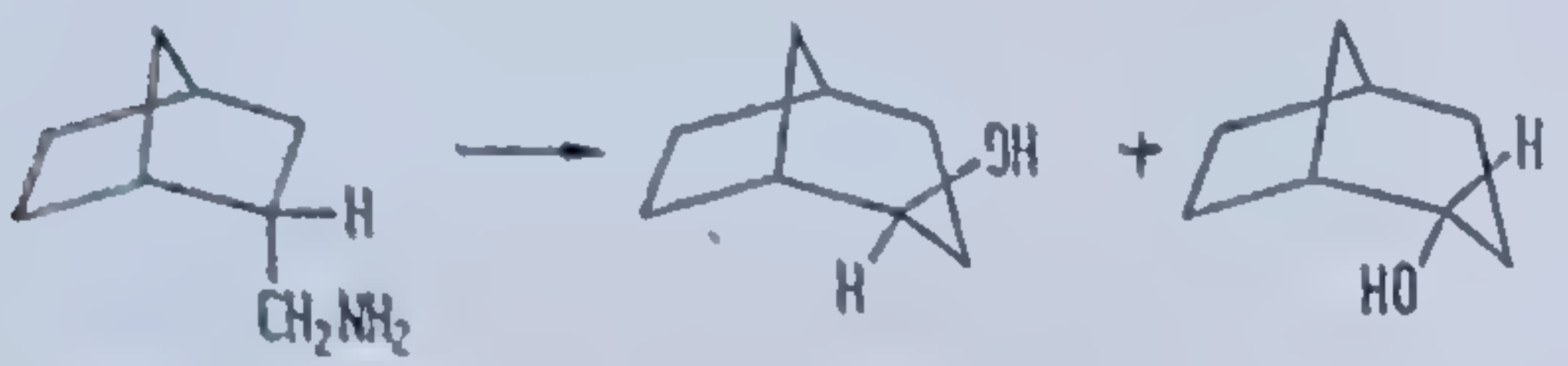


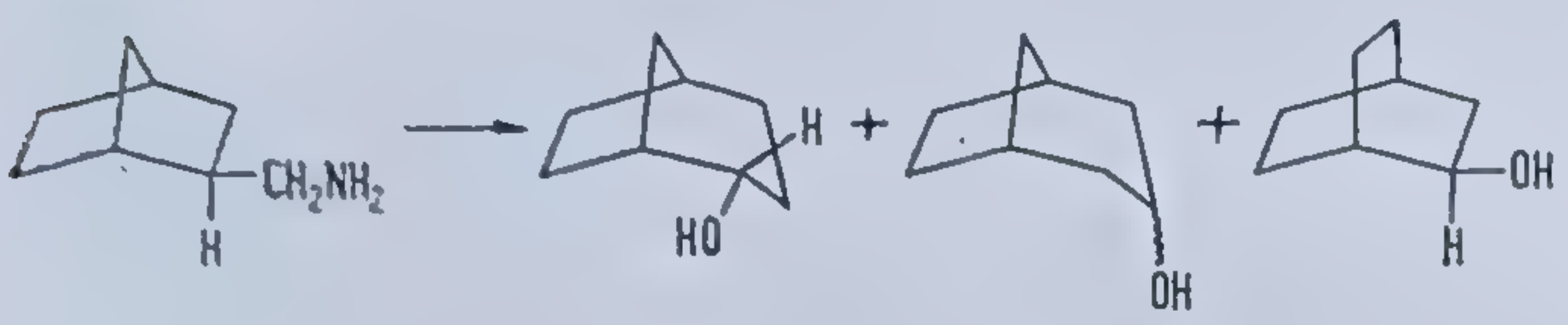
*Fig.* 1. Schema unei instalaţii de demineralizare a apei prin evaporare instantanee cu efect multiplu: *1* — intrarea apei brută; *2* — pachet de conductă; *3* — încălzitor apă brută; *4* — sursă externă de căldură; *5* — ecran de protecţie; *6* — apă condensată; *7* — tavă colectoare; *8* — ieşirea apei demineralizate; *9* — trecere apă brută; *10* — circuit pentru producerea vidului; *11* — ieşirea apei concentrate în săruri.

*Procedeul de demineralizare prin congelare*, în prezent mai puţin răspîndit decît procedeele prin evaporare, prezintă avantajul unui consum mai mic de energie, la care se adaugă şi faptul că, deoarece instalaţiile funcţionează la temperaturi joase, pericolul formării de depuneri şi al coroziunii sînt reduse la minim. În fig. 2 este prezentată schema unei instalaţii de demineralizare prin congelare directă. Apa cu conţinut de săruri este pulverizată în interiorul unei camere izolată termic, în care s-a făcut un vid avansat (de regulă, 3—4 mmHg). Se produce astfel o autoevaporare, însoţită evident de o răcire; aceasta provoacă congelarea parţială a apei, sub formă de cristale de gheaţă care rămîn în apa ce se concentrează în săruri. Vaporii de apă sînt aspiraţi continuu, pentru a se menţine presiunea de lucru în cameră, şi comprimaţi

În sistemul biciclo [2.2.1] heptanic mersul reacţiei depinde foarte mult de configuraţia materiei prime. Astfel, amina 28 cu configuraţie *endo* formează un amestec al alcoolilor 29 şi 20 în care predomină 29, în timp ce izomerul *endo* 31 furnizează produşii de transpoziţie Demianov 30 şi 32 alături de alcoolul 33, obţinut printr-o transpoziţie Meerwein-Wagner de schelet:



28 29(predominant) 30



31 30 40% 32 30% 33 20%

**DEMINERALIZAREA APEI,** operaţie care constă în eliminarea tuturor sărurilor din apă. Se realizează pe cale termică, prin distilare sau congelare; pe cale chimică, prin schimb ionic; prin procedee cu membrană (osmoză inversă, electrodializă).

**Demineralizarea termică**

Procedeele de demineralizare termică a apei se bazează pe schimbarea stării de agregare a apei de tratat, fie în vapori (procedee prin evaporare şi condensare), fie în cristale de gheaţă (procedee prin congelare).

*Procedeele de demineralizare termică prin evaporare şi condensare* constau în evaporarea apei de tratat şi condensarea aburului produs. Prin evaporare, sărurile se concentrează în apă, aburul produs avînd un conţinut redus de săruri. Pentru demineralizarea termică se utilizează vaporizatoare şi transformatoare de abur. Vaporizatoarele produc condensat primar şi distilat secundar — ambele utilizate în circuitul termic al centralelor termoelectrice. Transformatoarele produc condensat primar — utilizat în circuitul termic al centralelor — şi abur secundar pentru alimentarea consumatorilor din afara centralelor. Funcţional, ambele sisteme prezintă aceleaşi caracteristici: — „primarul" aparatului este alimentat cu abur care, prin condensare, cedează energia termică fluidului din „secundar"; — „secundarul" este alimentat cu apă, care se vaporizează producînd „abur secundar". Calitatea distilatului obţinut din aceste aparate depinde de factori constructivi şi funcţionali, determinanţi fiind sistemul de repartiţie a emulsiei apă-abur, lungimea ţevilor, precizia reglării nivelului apei în aparat, calitatea apei din secundar. În funcţie de numărul de trepte de vaporizare se obţine un distilat cu un conţinut de săruri totale de 0,5—25 mg/l (respectiv o conductivitate electrică de 1,0—50 μS/cm) şi un conţinut de silice de 0,02—0,2 mg/l. Utilizarea instalaţiilor cu o singură treaptă nu este rentabilă din punct de vedere economic, pentru 1 t abur obţinîndu-se numai 0,85—0,95 t distilat. Cu creşterea numărului de trepte cantitatea de distilat, obţinută cu 1 t abur primar, creşte la 1,4—1,65, 3,0—3,2 şi 3,5—3,7 t pentru instalaţiile cu două, patru şi, respectiv, cinci trepte. Dintre procedeele de vaporizare, cel mai răspîndit în prezent şi, în acelaşi timp, cel pentru care pe plan mondial s-au executat cele mai mari capacităţi (pînă la 1 500—2 000 l/s), este procedeul denumit *evaporare instantanee cu efect multiplu* (fig. 1). Acesta se bazează, în principiu, pe introducerea apei cu conţinut de săruri, încălzită cu ajutorul aburului, în recipiente succesive, menţinute fiecare la presiune mai mică decît presiunea de saturare a apei cu conţinut de săruri, la temperatura la care funcţionează recipientul respectiv. În acest fel o parte din apă este evaporată instantaneu în fiecare din recipientele respective şi apoi condensată. Condensarea se face pe conductele care transportă apa brută spre punctul de încălzire, fiind colectată în tăvi amplasate sub pachetul de conducte. Apa încărcată cu săruri este parţial recirculată, în acest fel recuperîndu-se o parte din energia termică.

*Procedeul de demineralizare prin congelare*, în prezent mai puţin răspîndit decît procedeele prin evaporare, prezintă avantajul unui consum mai mic de energie, la care se adaugă şi faptul că, deoarece instalaţiile funcţionează la temperaturi joase, pericolul formării de depuneri şi al coroziunii sînt reduse la minim. În fig. 2 este prezentată schema unei instalaţii de demineralizare prin congelare directă. Apa cu conţinut de săruri este pulverizată în interiorul unei camere izolată termic, în care s-a făcut un vid avansat (de regulă, 3—4 mmHg). Se produce astfel o autoevaporare, însoţită evident de o răcire; aceasta provoacă congelarea parţială a apei, sub formă de cristale de gheaţă care rămîn în apa ce se concentrează în săruri. Vaporii de apă sînt aspiraţi continuu, pentru a se menţine presiunea de lucru în cameră, şi comprimaţi

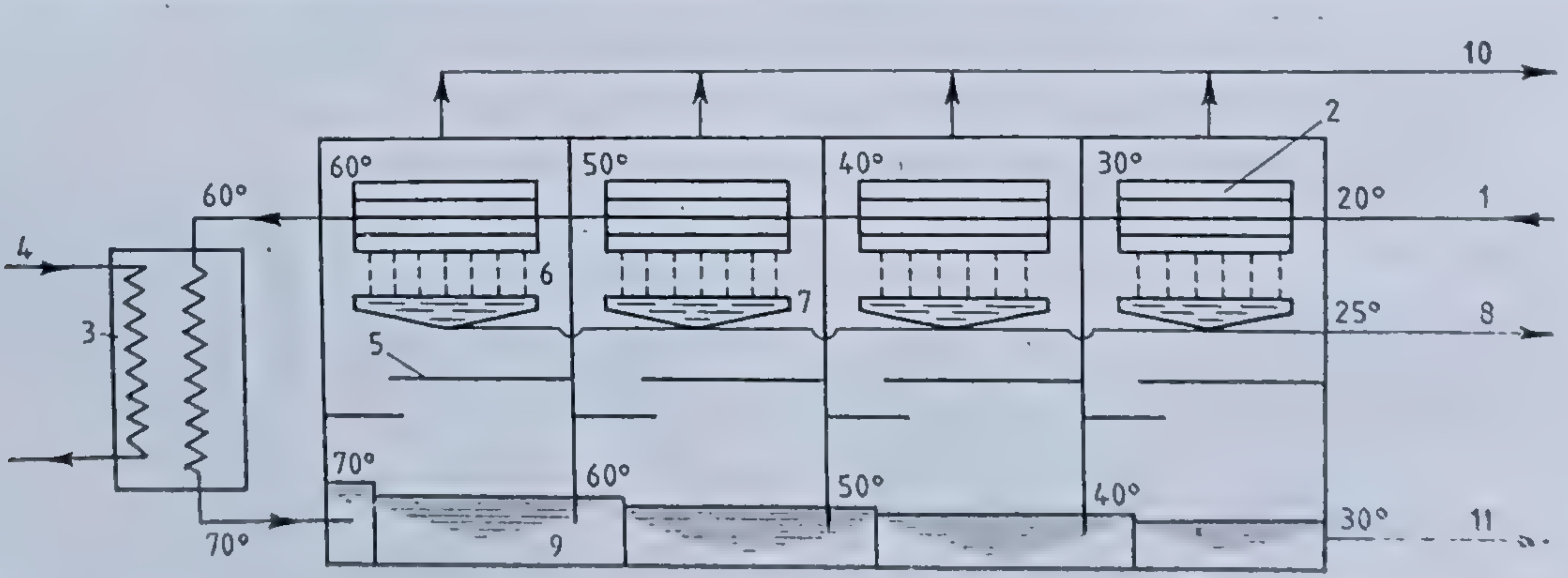


*Fig. 1.* Schema unei instalaţii de demineralizare a apei prin evaporare instantanee cu efect multiplu: *1* — intrarea apei brută; *2* — pachet de conductă; *3* — încălzitor apă brută; *4* — sursă externă de căldură; *5* — ecran de protecţie; *6* — apă condensată; *7* — tavă colectoare; *8* — ieşirea apei demineralizate; *9* — trecere apă brută; *10* — circuit pentru producerea vidului; *11* — ieşirea apei concentrate în săruri.

astfel încît presiunea lor să crească, cu 1 mmHg. Apa cu cristale de gheață este pompată într-o cameră de separare, în care cristalele sînt spălate cu apă demineralizată rezultată din instalație (cca 5% din totalul apei produse). După separare, cristalele sînt transportate într-o cameră de topire unde, în contact cu vaporii comprimați, se transformă în apă desalinizată. În unele procedee, congelarea apei de mare se obține indirect, prin intermediul unui agent frigorific (de exemplu, butanul lichid). Dintre alte procedee de demineralizare, care au fost încercate cu bune rezultate, se pot menționa procedeele bazate pe termocompresiune, procedeul osmionic și procedeul cu hidrați. În cazul acestuia din urmă se utilizează hidrocarburi condensate cu masă moleculară mică (de exemplu, propanul) care formează cu apa cristalohidrați. Căldura produsă prin formarea cristalelor este îndepărtată prin vaporizarea excedentului de propan. Cristalohidrații se spală cu apă dulce, fiind apoi descompuși în apă și propan, care se separă prin decantare.

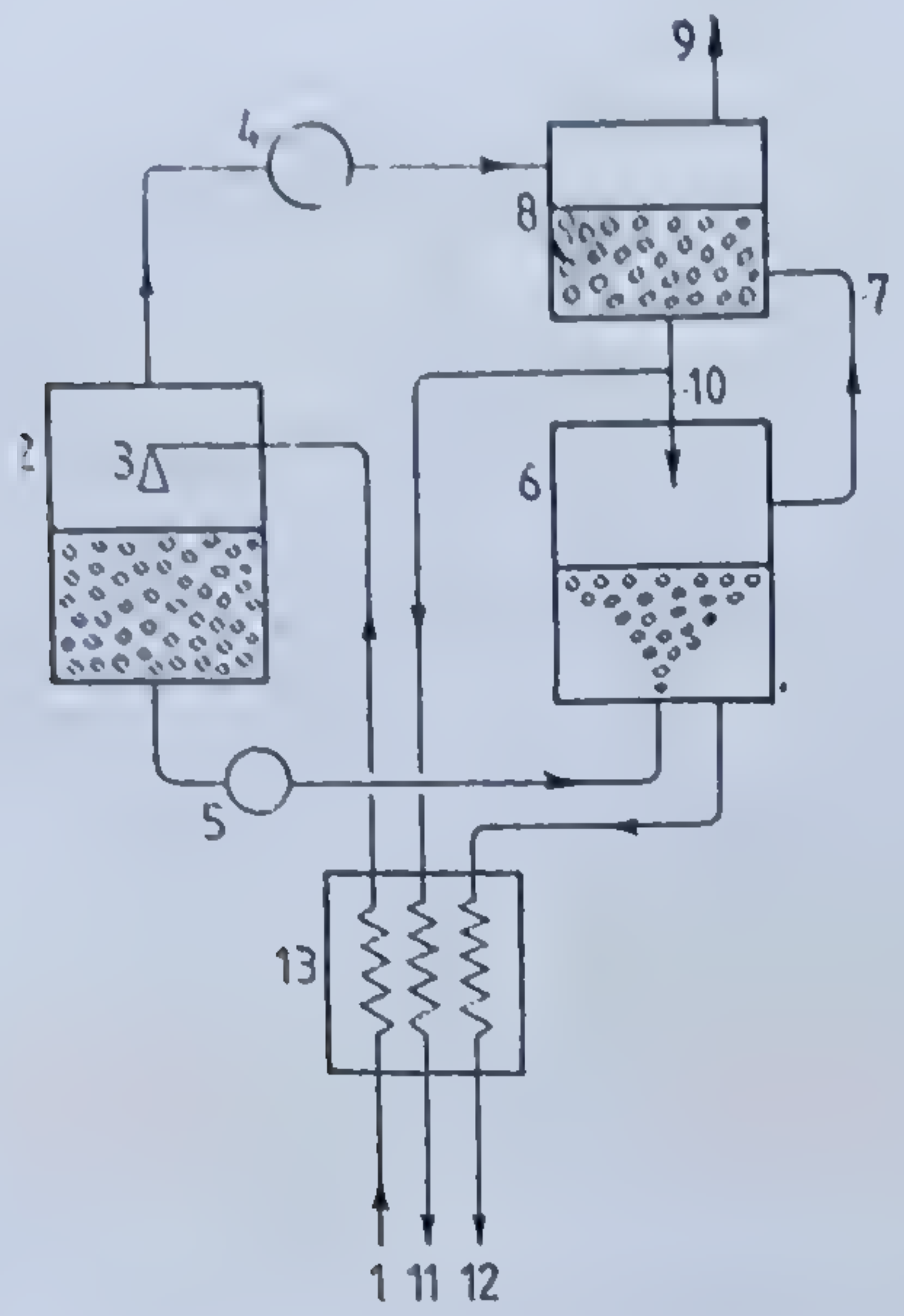


Fig. 2. Schema unei instalații de demineralizare a apei prin procedeul congelării directe:
*1* — intrarea apei brute; *2* — cameră de congelare; *3* — pulverizator; *4* — compresor; *5* — pompă pentru transportul apei cu cristale; *6* — camera de spălare și separare a cristalelor; *7* — circuit pentru transportul cristalelor în camera de topire; *8* — camera de topire a cristalelor; *9* — circuit pentru producerea vidului; *10* — circuitul apei de spălare; *11* — ieșirea apei demineralizate; *12* — ieșirea apei concentrate în săruri; *13* — schimbător de căldură.

**Demineralizarea prin schimb ionic** se bazează pe proprietatea schimbătorilor de ioni de a permuta selectiv ionii din lichidul de tratat cu ionii mobili ai radicalilor constituenți ai rășinii. Demineralizarea prin schimb ionic este procedeul cel mai răspîndit în prezent. Se deosebesc: demineralizarea parțială, demineralizare totală fără desiliciere și cu desiliciere.

*Demineralizare parțială* (dedurizare și decarbonatare prin schimb ionic).

— *Schema cu două filtre H—Na înseriate* (fig. 3). Apa parcurge întîi filtrul H-cationic, care este echipat cu schimbător de cationi slab acid, cu grupări active carboxilice. Acest schimbător de ioni reține ionii de calciu și magneziu aflați sub formă de hidrogenocarbonați, adică alcalinitatea *m* (apa care iese din acest filtru mai conține o alcalinitate *m* de 0,1—0,5 mval/dm³). Pentru obținerea unei ape parțial demineralizate și dedurizate, apa este trecută prin filtru Na-cationic unde are loc definitivarea dedurizării. Pentru îndepărtarea $CO_2$ rezultat, apa parcurge un degazor decarbonator (fig. 4). În decarbonator apa se introduce în picături foarte fine, ceea ce permite dioxidului de carbon să le părăsească. Deoarece dioxidul de carbon este mai greu decît aerul și ar putea să se redizolve în apa acumulată la baza degazorului, se suflă aer. În acest fel presiunea parțială a dioxidului de carbon de deasupra lichidului se reduce și prin aceasta noi cantități de $CO_2$ trec din apă în aer. Apa tratată prin acest procedeu este parțial demineralizată, are o duritate practic zero și o alcalinitate *m* reziduală de 0,1—0,5 mval/dm³.

— *Schema cu două filtre H—Na în paralel* (fig. 5). Filtrul *H* furnizează o apă decationizată (se utilizează schimbător cationic puternic acid); sărurile conținute inițial în apă au fost transformate în acizii corespunzători: clorhidric, sulfuric și carbonic. Filtrul Na livrează o apă dedurizată în care toate sărurile conținute în apa brută au fost transformate în săruri de sodiu. Prin amestecarea celor doi efluenți are loc reacția între acizii tari formați și hidrogenocarbonatul de sodiu:

$$HCl + NaHCO_3 \rightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2\,NaHCO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

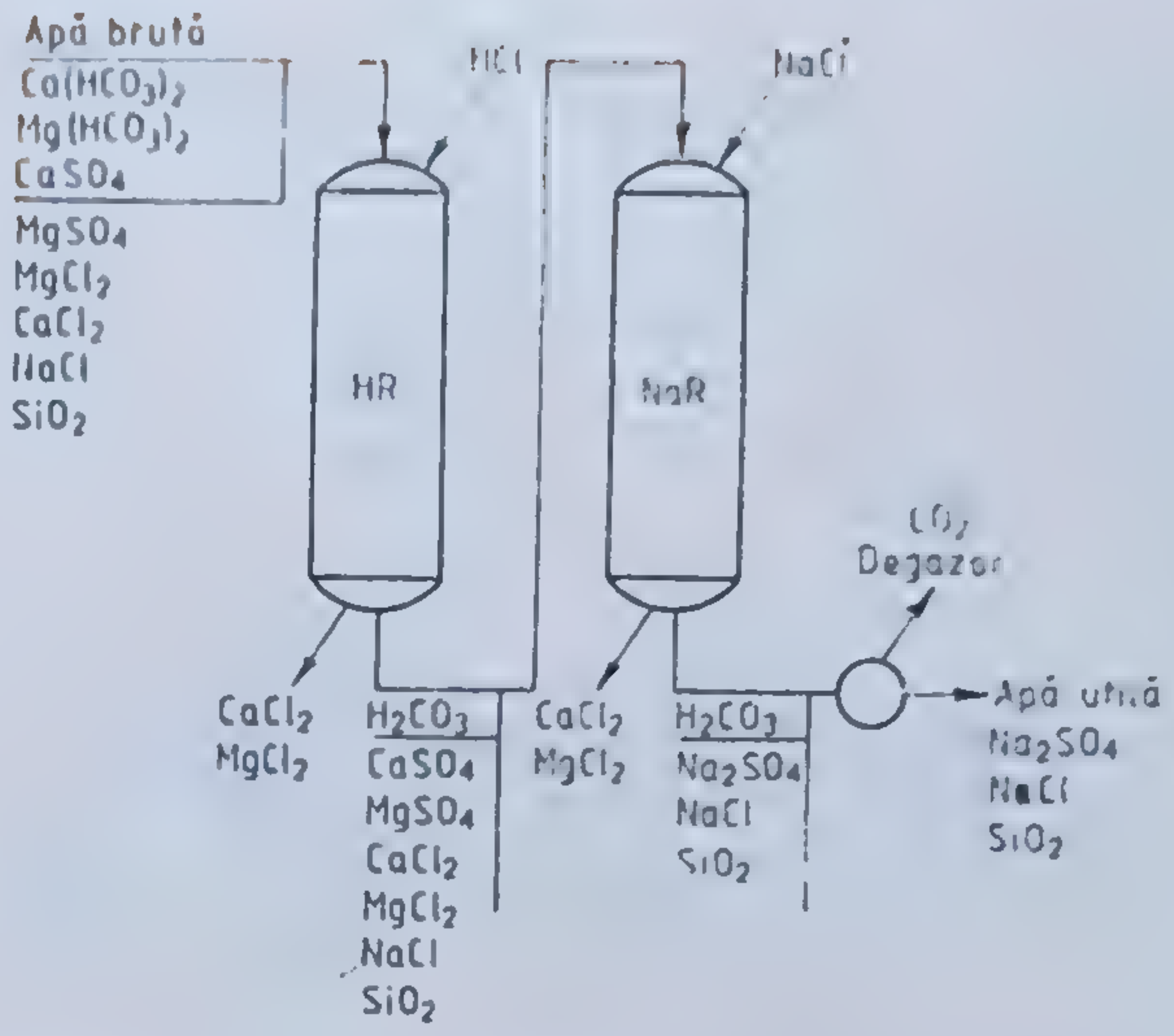


Fig. 3. Schema de principiu a unei instalații de demineralizare parțială (dedurizare-decarbonatare) cu filtre cationice legate în serie.

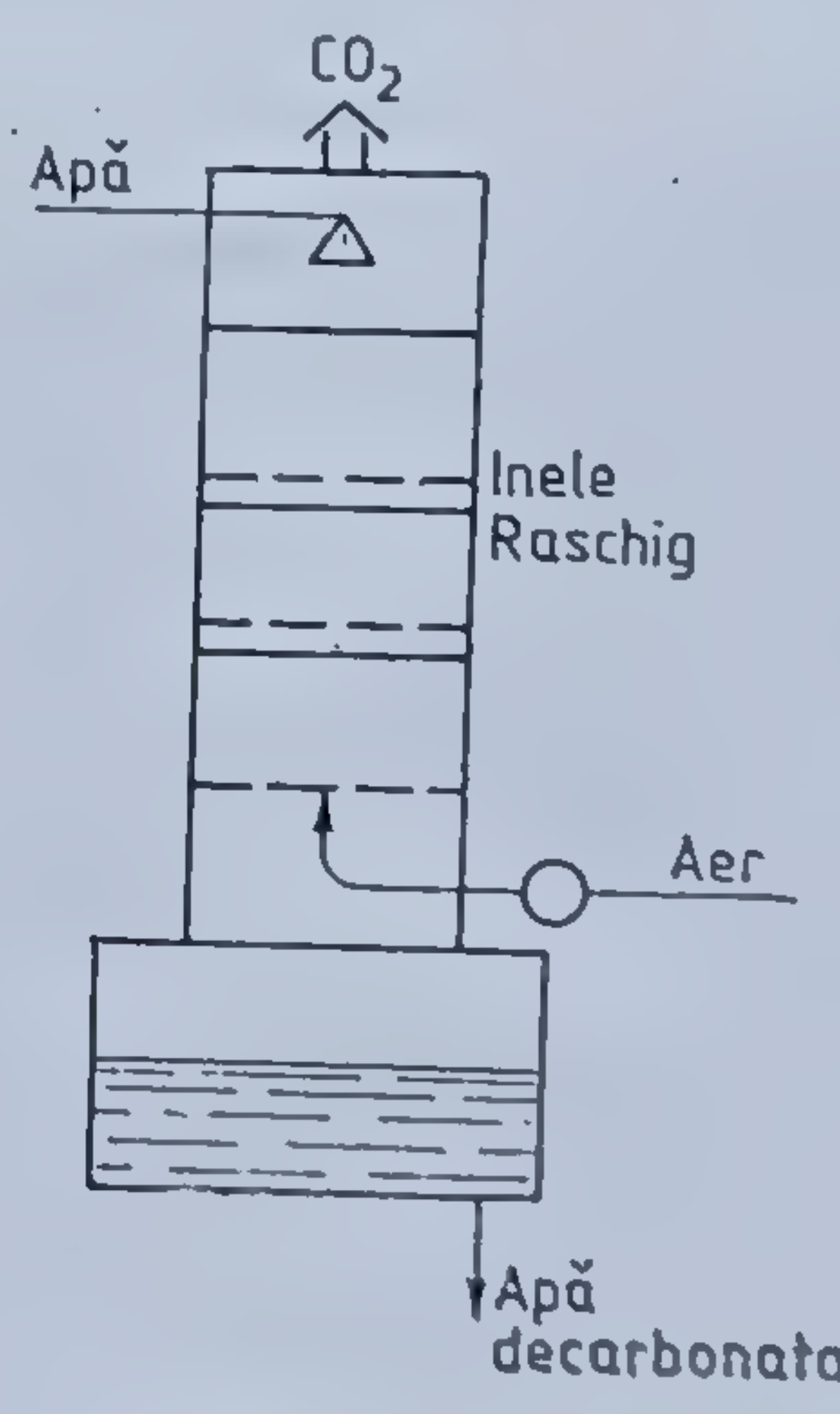


Fig. 4. Degazor-decarbonator.

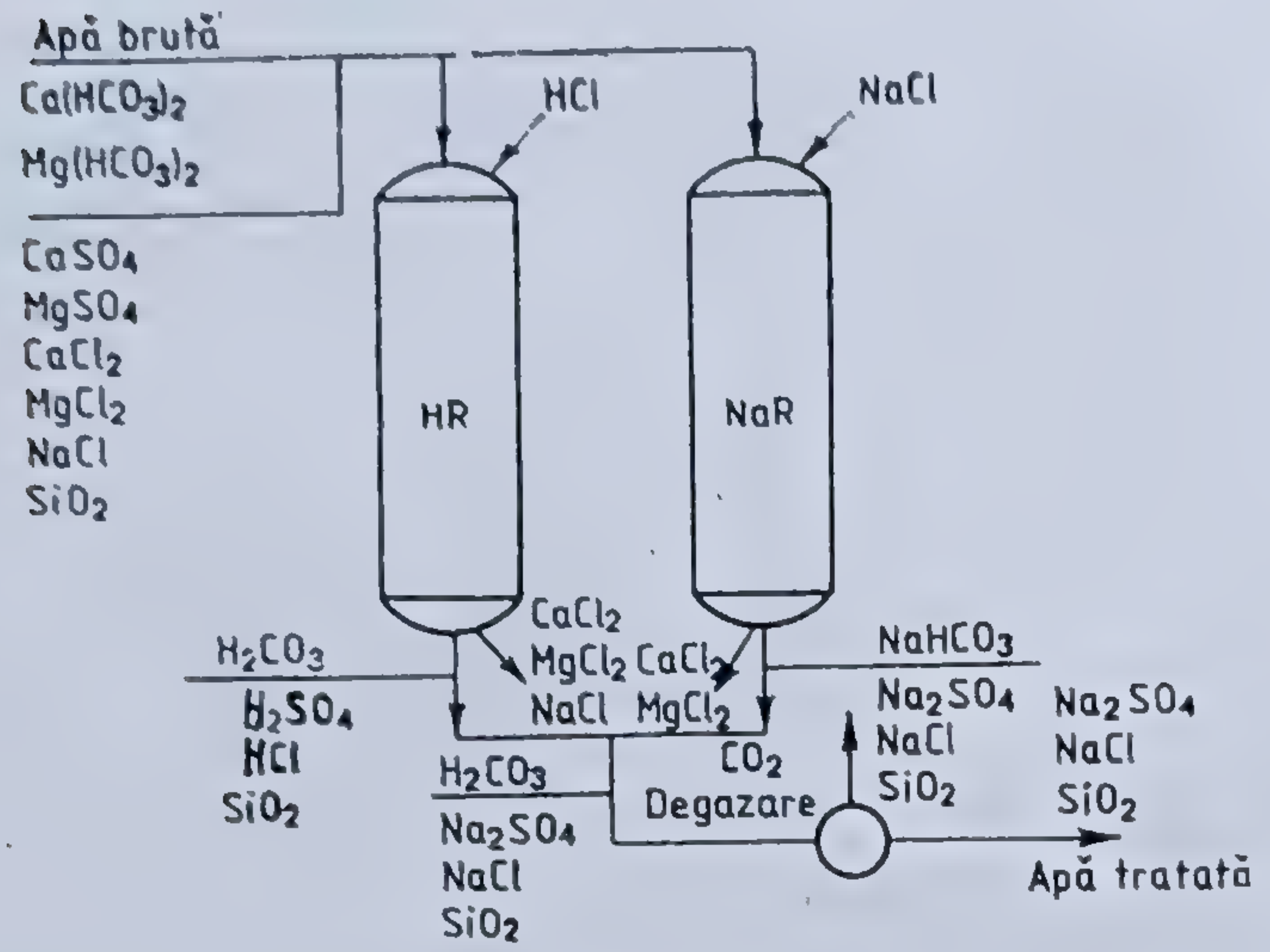


Fig. 5. Schema de principiu a unei instalaţii de demineralizare parţială (dedurizare-decarbonatare) cu filtre cationice legate în paralel.

Dioxidul de carbon rezultat este îndepărtat prin aerare în degazorul—decarbonator descris anterior, după care apa mai conţine cca 10 ppm $CO_2$. Schema cu două filtre H—Na în paralel are avantajul că se poate aplica indiferent de compoziţia apei tratate, pe cînd schema H-Na inseriată se aplică numai apelor care au alcalinitatea în valoare mai mică decît duritatea totală, deoarece cationitul slab acid este influenţat de raportul $m/d_T$.

*Demineralizarea totală prin schimb ionic*

Principiul procedeului:

— apa trece mai întîi printr-un filtru cationic, regenerat în forma H, unde are loc decationizarea:

$$2\,R{-}H + Ca(Mg)(HCO_3)_2 \rightarrow R_2{-}Ca(Mg) + CO_2 + H_2O$$

$$RH + NaCl \rightarrow R{-}Na + HCl$$

$$2\,RH + Na_2SO_4 \rightarrow 2\,R{-}Na + H_2SO_4$$

$$2\,RH + Na_2SiO_3 \rightarrow 2\,R{-}Na + H_2SiO_3$$

— apa decationizată trece în filtru anionic, regenerat în forma OH, unde au loc reacţiile de reţinere a anionilor cu formarea apei:

$$R{-}OH + HCl \rightarrow R{-}Cl + H_2O$$

$$2\,R{-}OH + H_2SO_4 \rightarrow R_2{-}SO_4 + 2\,H_2O$$

$$R{-}OH + HCO_3^- + H^+ \rightarrow R{-}CO_3H + H_2O$$

$$2\,R{-}OH + H_2SiO_3 \rightarrow R_2{-}SiO_3 + H_2O$$

În acest fel se obţine o apă lipsită de săruri, dioxid de carbon şi silice, numită *apă total demineralizată* sau *deionat*. Schema formată numai din două filtre prezintă dezavantajele:

— consum mare de regeneranţi (acid şi bază);

— scăpări ionic mari (pînă la 1 mval $Na^+/l$) şi în consecinţă obţinerea unei ape demineralizate de calitate inferioară.

Ionii prezenţi în apa brută sînt reţinuţi în ordinea:

$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$$

$$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^- > SiO_3^{2-}$$

Apa care conţine ioni de $Na^+$, trecînd prin filtrul anionic puternic bazic, dă naştere reacţiei:

$$R{-}OH + Na^+ + Cl^- \rightarrow R{-}Cl + NaOH$$

rezultînd hidroxid de sodiu, care imprimă apei un caracter alcalin cu valori ale *p*H-ului peste 8,5 şi cu conductivităţi mari. În scopul eliminării acestor neajunsuri se procedează la adoptarea de scheme mai complexe formate din etaje de filtre. Etajul cationic poate fi format dintr-un filtru cationic slab acid, urmat de un filtru cationic puternic acid sau ambele filtre puternic acide, funcţie de compoziţia apei influente. Filtrul slab acid reţine din apă cationii $Ca^{2+}$ şi $Mg^{2+}$, legaţi de ionul hidrogenocarbonat, restul cationilor fiind reţinuţi de filtrul puternic acid. Regenerarea filtrelor se efectuează în ordine inversă ordinii de introducere a apei, soluţia acidă introducîndu-se mai întîi în filtrul puternic acid şi apoi în filtrul slab acid. Cationiţii slab acizi se regenerează cu 1,1—1,2 ori faţă de necesarul teoretic, iar cei puternic acizi cu 2,5—3,0 ori faţă de necesarul teoretic. În aceste condiţii filtrul cationic slab acid se regenerează gratuit, cu excesul de la filtrul cationic puternic acid. Etajul anionic este format dintr-un filtru anionic slab bazic, urmat de unul puternic bazic. Filtrul anionic slab bazic reţine din apă anionii puternici:

$$R{-}OH + HCl \rightarrow R{-}Cl + H_2O$$

$$2\,R{-}OH + H_2SO_4 \rightarrow R_2{-}SO_4 + 2\,H_2O$$

în filtrul anionic puternic bazic se reţin anionii slabi:

$$2\,R{-}OH + H_2SiO_3 \rightarrow R_2{-}SiO_3 + 2\,H_2O$$

$$2\,R{-}OH + (H_2CO_3) \rightarrow R_2{-}CO_3 + 2\,H_2O$$

Regenerarea etajului anionic se face cu o soluţie de hidroxid de sodiu de concentraţie 4% la temperatura de 35...40°C, soluţia trecînd mai întîi prin filtrul puternic bazic şi apoi prin cel slab bazic. Temperatura de 35...40°C este necesară pentru a elimina silicea, reţinută în anionitul puternic bazic, care are tendinţa de polimerizare şi acoperire a granulelor de anionit, reducîndu-se capacitatea de schimb. Anionitul puternic bazic se regenerează cu o cantitate de 2—4 ori faţă de teoretic, excesul fiind folosit de anionitul slab bazic, care are nevoie de o cantitate de numai 1,1—1,2 ori faţă de necesarul teoretic. Din considerente economice, înainte de anionitul puternic bazic se intercalează un degazor de $CO_2$ cu influenţă asupra consumurilor de regeneranţi pentru regenerarea filtrului puternic bazic. Apa total demineralizată, obţinută după filtrul anionic puternic bazic, are o conductivitate de cca 5—10 µS/cm, adică cca 2—5 ppm NaCl, iar conţinutul de silice 0,1—0,2 ppm $SiO_2$. Pentru obţinerea unei ape de puritate înaintată, cu conductivităţi sub 1 µS/cm şi silice sub 0,02 ppm $SiO_2$, se folosesc filtre cu pat mixt. Filtrul cu pat mixt conţine un amestec intim de cationit puternic acid şi anionit puternic bazic, ceea ce face posibilă finisarea apei. Principalii parametri de lucru ai schimbătorilor de ioni utilizaţi în d.a. sînt prezentaţi în tabelul 1. În fig. 6 sînt prezentate cîteva scheme mai uzuale, pentru d.a.

*Schema 1*, d.a. într-un singur filtru cu pat mixt, este practicată în cazul apelor cu salinitate redusă şi pentru debite mici, deoarece consumul mare de reactivi nu joacă un rol important.

*Schema 2* este adecvată apelor brute cu conţinut foarte redus de hidrogenocarbonat şi anioni puternici. Conţinutul rezidual de silice şi săruri este destul de ridicat. O ameliorare a conductivităţii electrice se poate obţine prin montarea la sfîrşitul schemei a unui filtru slab acid, care să preia urmele de NaOH.

*Schema 3* este adecvată apelor cu conţinut moderat de hidrogenocarbonaţi şi anioni puternici, dar nu permite obţinerea de debite mari.

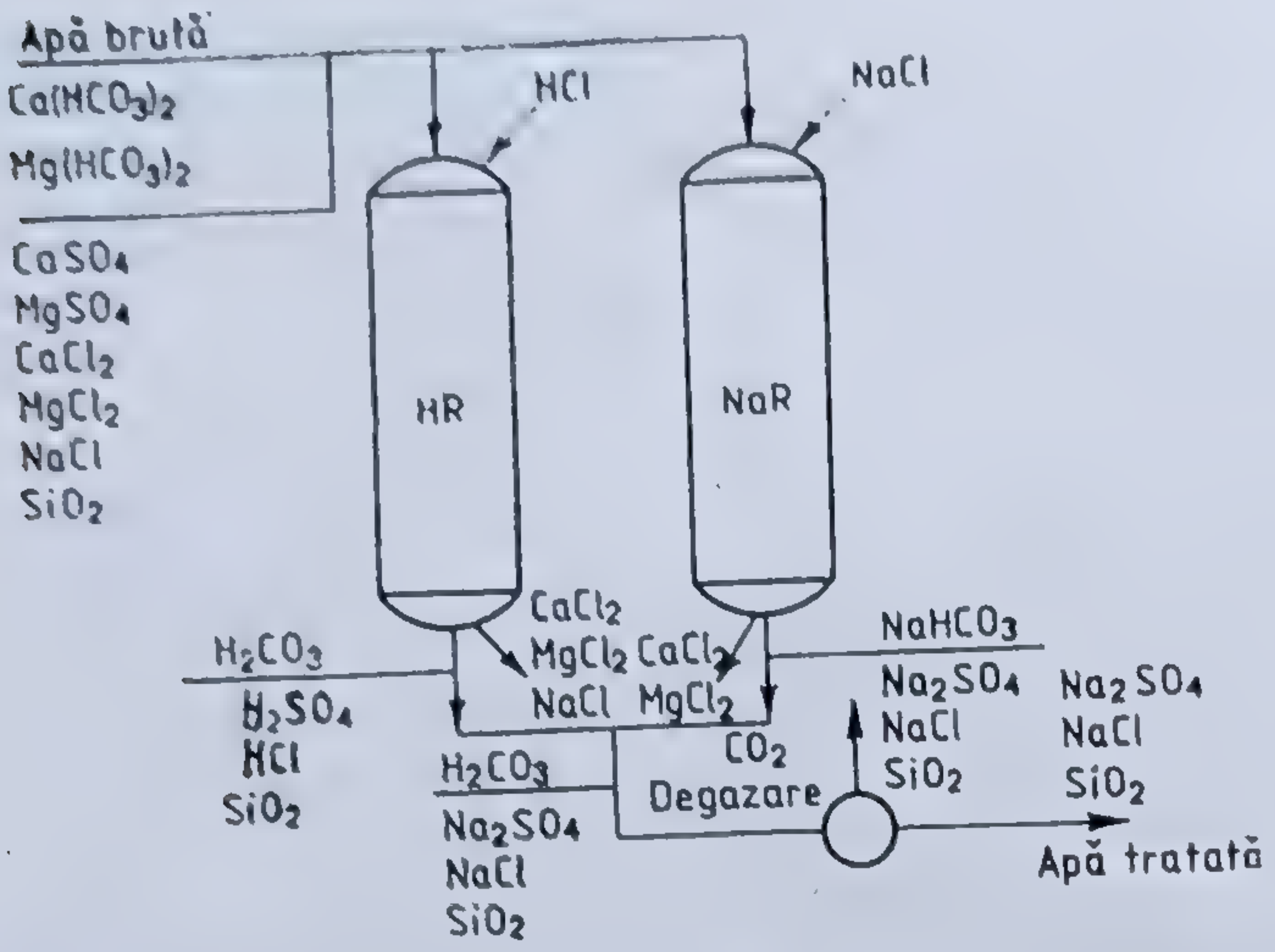


Fig. 5. Schema de principiu a unei instalații de demineralizare parțială (dedurizare-decarbonatare) cu filtre cationice legate în paralel.

Dioxidul de carbon rezultat este îndepărtat prin aerare în degazorul—decarbonator descris anterior, după care apa mai conține cca 10 ppm $CO_2$. Schema cu două filtre H—Na în paralel are avantajul că se poate aplica indiferent de compoziția apei tratate, pe cînd schema H-Na înseriată se aplică numai apelor care au alcalinitatea în valoare mai mică decît duritatea totală, deoarece cationitul slab acid este influențat de raportul $m/d_T$.

*Demineralizarea totală prin schimb ionic*

Principiul procedeului :

— apa trece mai întîi printr-un filtru cationic, regenerat în forma H, unde are loc decationizarea :

$$2\,R-H + Ca(Mg)\,(HCO_3)_2 \rightarrow R_2-Ca(Mg) + CO_2 + H_2O$$

$$RH + NaCl \rightarrow R-Na + HCl$$

$$2\,RH + Na_2SO_4 \rightarrow 2\,R-Na + H_2SO_4$$

$$2\,RH + Na_2SiO_3 \rightarrow 2\,R-Na + H_2SiO_3$$

— apa decationizată trece în filtru anionic, regenerat în forma OH, unde au loc reacțiile de reținere a anionilor cu formarea apei :

$$R-OH + HCl \rightarrow R-Cl + H_2O$$

$$2\,R-OH + H_2SO_4 \rightarrow R_2-SO_4 + 2\,H_2O$$

$$R-OH + HCO_3^- + H^+ \rightarrow R-CO_3H + H_2O$$

$$2\,R-OH + H_2SiO_3 \rightarrow R_2-SiO_3 + H_2O$$

În acest fel se obține o apă lipsită de săruri, dioxid de carbon și silice, numită *apă total demineralizată* sau *deionat*. Schema formată numai din două filtre prezintă dezavantajele :

— consum mare de regeneranți (acid și bază) ;

— scăpări ionic mari (pînă la 1 mval $Na^+/l$) și în consecință obținerea unei ape demineralizate de calitate inferioară.

Ionii prezenți în apa brută sînt reținuți în ordinea :

$$Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$$

$$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^- > SiO_3^{2-}$$

Apa care conține ioni de $Na^+$, trecînd prin filtrul anionic puternic bazic, dă naștere reacției :

$$R-OH + Na^+ + Cl^- \rightarrow R-Cl + NaOH$$

rezultînd hidroxid de sodiu, care imprimă apei un caracter alcalin cu valori ale *p*H-ului peste 8,5 și cu conductivități mari. În scopul eliminării acestor neajunsuri se procedează la adoptarea de scheme mai complexe formate din etaje de filtre. Etajul cationic poate fi format dintr-un filtru cationic slab acid, urmat de un filtru cationic puternic acid sau ambele filtre puternic acide, funcție de compoziția apei influente. Filtrul slab acid reține din apă cationii $Ca^{2+}$ și $Mg^{2+}$, legați de ionul hidrogenocarbonat, restul cationilor fiind reținuți de filtrul puternic acid. Regenerarea filtrelor se efectuează în ordine inversă ordinii de introducere a apei, soluția acidă introducîndu-se mai întîi în filtrul puternic acid și apoi în filtrul slab acid. Cationiții slab acizi se regenerează cu 1,1—1,2 ori față de necesarul teoretic, iar cei puternic acizi cu 2,5—3,0 ori față de necesarul teoretic. În aceste condiții filtrul cationic slab acid se regenerează gratuit, cu excesul de la filtrul cationic puternic acid. Etajul anionic este format dintr-un filtru anionic slab bazic, urmat de unul puternic bazic. Filtrul anionic slab bazic reține din apă anionii puternici :

$$R-OH + HCl \rightarrow R-Cl + H_2O$$

$$2\,R-OH + H_2SO_4 \rightarrow R_2-SO_4 + 2\,H_2O$$

în filtrul anionic puternic bazic se rețin anionii slabi :

$$2\,R-OH + H_2SiO_3 \rightarrow R_2-SiO_3 + 2\,H_2O$$

$$2\,R-OH + (H_2CO_3) \rightarrow R_2-CO_3 + 2\,H_2O$$

Regenerarea etajului anionic se face cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 4% la temperatura de 35...40°C, soluția trecînd mai întîi prin filtrul puternic bazic și apoi prin cel slab bazic. Temperatura de 35...40°C este necesară pentru a elimina silicea, reținută în anionitul puternic bazic, care are tendința de polimerizare și acoperire a granulelor de anionit, reducîndu-se capacitatea de schimb. Anionitul puternic bazic se regenerează cu o cantitate de 2—4 ori față de teoretic, excesul fiind folosit de anionitul slab bazic, care are nevoie de o cantitate de numai 1,1—1,2 ori față de necesarul teoretic. Din considerente economice, înainte de anionitul puternic bazic se intercalează un degazor de $CO_2$ cu influență asupra consumurilor de regeneranți pentru regenerarea filtrului puternic bazic. Apa total demineralizată, obținută după filtrul anionic puternic bazic, are o conductivitate de cca 5—10 µS/cm, adică cca 2—5 ppm NaCl, iar conținutul de silice 0,1—0,2 ppm $SiO_2$. Pentru obținerea unei ape de puritate înaintată, cu conductivități sub 1 µS/cm și silice sub 0,02 ppm $SiO_2$, se folosesc filtre cu pat mixt. Filtrul cu pat mixt conține un amestec intim de cationit puternic acid și anionit puternic bazic, ceea ce face posibilă finisarea apei. Principalii parametri de lucru ai schimbătorilor de ioni utilizați în d.a. sînt prezentați în tabelul 1. În fig. 6 sînt prezentate cîteva scheme mai uzuale, pentru d.a.

*Schema 1*, d.a. într-un singur filtru cu pat mixt, este practicată în cazul apelor cu salinitate redusă și pentru debite mici, deoarece consumul mare de reactivi nu joacă un rol important. *Schema 2* este adecvată apelor brute cu conținut foarte redus de hidrogenocarbonat și anioni puternici. Conținutul rezidual de silice și săruri este destul de ridicat. O ameliorare a conductivității electrice se poate obține prin montarea la sfîrșitul schemei a unui filtru slab acid, care să preia urmele de NaOH. *Schema 3* este adecvată apelor cu conținut moderat de hidrogenocarbonați și anioni puternici, dar nu permite obținerea de debite mari.

*Tabelul 1*

**Caracteristicile schimbătorilor de ioni utilizaţi la demineralizarea apei**

| Tipul schimbătorului de | Simbol | Reţine din apă | Consum specific la regim | | CVU (val/m$^3$) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | echicurent | contracurent | |
| cationit<br>— slab<br>— acid | (k) | Ca şi Mg legaţi de hidrogenocarbonaţi | 105—115% | | 1000—1500 |
| cationit<br>— puternic<br>— acid | (K) | toţi cationii din apă | 220—300% | 135—165% | 900—1200 |
| anionit<br>— slab<br>— acid | (a) | Cl şi $SO_4$ din acizii liberi corespunzători (— m) | 135—150% | — | 900—1100 |
| anionit<br>— puternic<br>— bazic | (A) | toţi anionii din acizii liberi | 300—500% | 150—200% | 400— 600 |

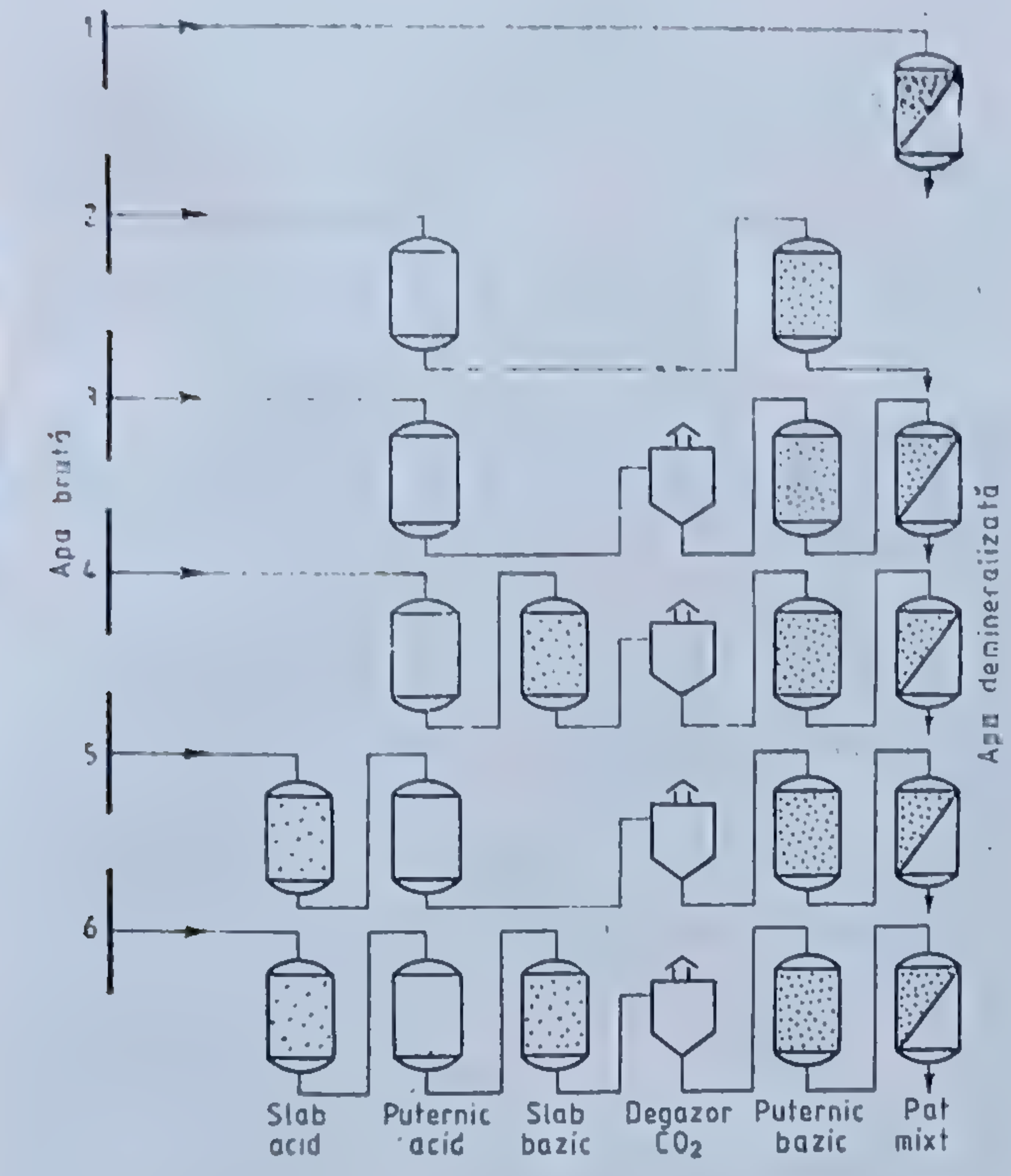


Fig. 6. Schema de demineralizare a apei.

*Schema 4* conţine în plus un filtru cu anionit slab bazic, avînd ca rezultat reducerea consumului de sodă; este adecvată pentru ape cu conţinut mai mare de anioni puternici ($Cl^-$, $SO_4^{-2}$) şi pentru debite mari.

*Schema 5* permite realizarea demineralizării unor ape cu conţinut mare de hidrogenocarbonaţi, dar cu un conţinut mic de anioni puternici; prezintă consum mic de reactivi.

*Schema 6* reprezintă schema cea mai complexă şi poate trata ape cu sarcini ionice mari şi la debite foarte mari. Se obţine o apă demineralizată de bună calitate şi în mod sigur.

### Demineralizarea prin procedee cu membrane

**D.a.** *prin osmoză inversă* constă în filtrarea apei sub presiune prin membrane semipermeabile, care permit trecerea apei şi reţin parţial sau total substanţele dizolvate. La baza acestei metode stă fenomenul de osmoză— curgerea printr-o membrană permeabilă la apă şi impermeabilă la săruri, care separă două soluţii apoase de concentraţii diferite. Apa trece prin membrană sub acţiunea diferenţei de concentraţie, pînă se constituie, la echilibru, presiunea osmotică care opreşte fenomenul de curgere. Dacă asupra soluţiei saline se acţionează din exterior cu o presiune mai mare decît presiunea osmotică, transportul apei are loc în sens invers (fig. 7).

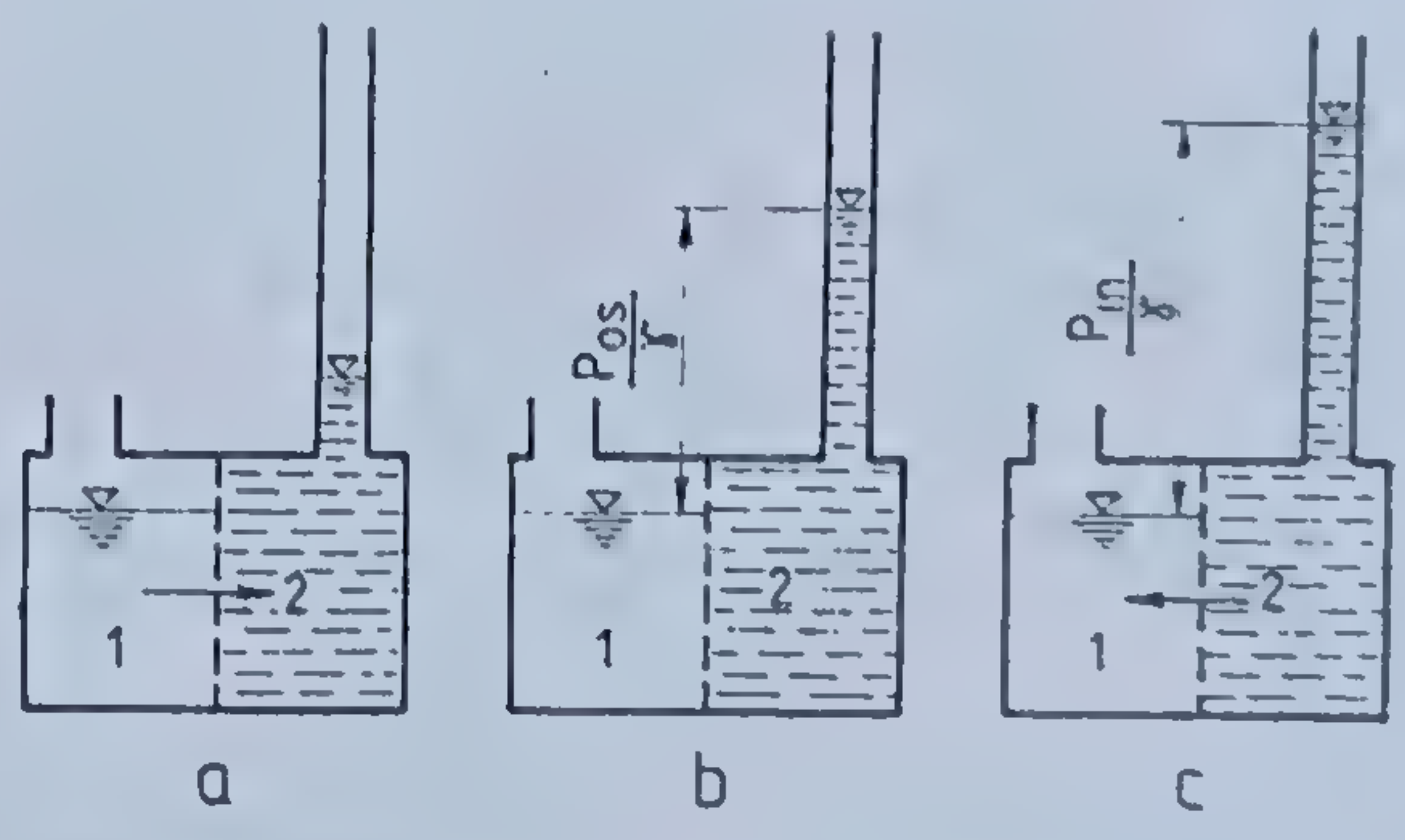


Fig. 7. Schema osmozei directe şi inverse: *a* — osmoza directă; *b* — echilibru osmotic; *c* — osmoză inversă; *1* — apă curată; *2* — apă uzată.

Presiunea osmotică depinde de natura chimică a substanţei dizolvate şi de concentraţia acesteia. Eficienţa procesului de osmoză inversă este influenţată simţitor de proprietăţile membranei utilizate, care trebuie să prezinte rezistenţă la mediul de lucru, rezistenţă mecanică, selectivitate ridicată etc. Ca materiale pentru execuţia membranei se utilizează acetatul de celuloză sau membrane poliamidice. Instalaţia industrială pentru osmoză inversă (fig. 8) constă din echipamente de filtrare pentru îndepărtarea solidelor în suspensie, baterii de osmoză inversă realizate sub forma unor recipienţi sub presiune, echipamente de pompare de joasă şi înaltă presiune, precum şi turbina pentru recuperarea energiei. Din condiţia realizării unor suprafeţe mari de membrană, uşor de întreţinut şi înlocuit, menţinînd totuşi dimensiunile recipientului în limite acceptabile, construcţia se poate executa pe module placă, module tubulare, modul spiral, tip Roga, o instalaţie fiind alcătuită din mai multe module care funcţionează în paralel. Osmoza inversă în combinaţie cu schimbul ionic pe schimbători de cationi regeneraţi în forma Na poate fi utilizată pentru obţinerea apei de adaos pentru cazanele de presiune medie, iar în combinaţie cu o instalaţie de demineralizare parţială pentru obţinerea apei de adaus pentru cazane de înaltă presiune.

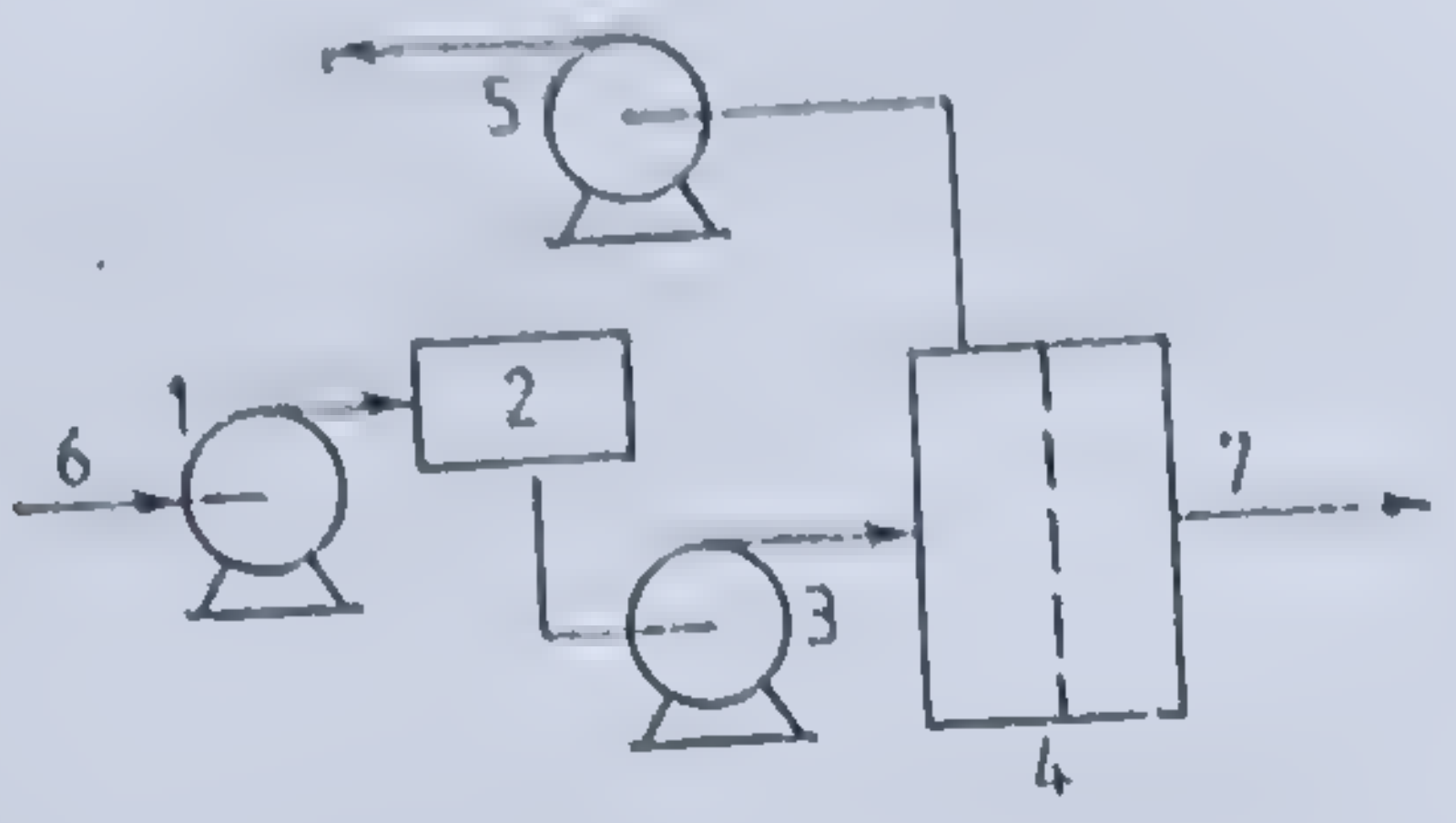


Fig. 8. Schema instalaţiei pentru osmoză inversă: *1* — pompă de alimentare; *2* — filtru; *3* — pompă de înaltă presiune; *4* — recipient pentru osmoză inversă; *5* — turbină pentru recuperarea energiei.

**D.a.** *prin electrodializă*. Electrodializa este un procedeu de d.a. care constă în eliminarea sărurilor dizolvate prin migrarea prin membrane semipermeabile sub acţiunea unui cîmp electrostatic (fig. 9) creat de doi electrozi separaţi de membrane.

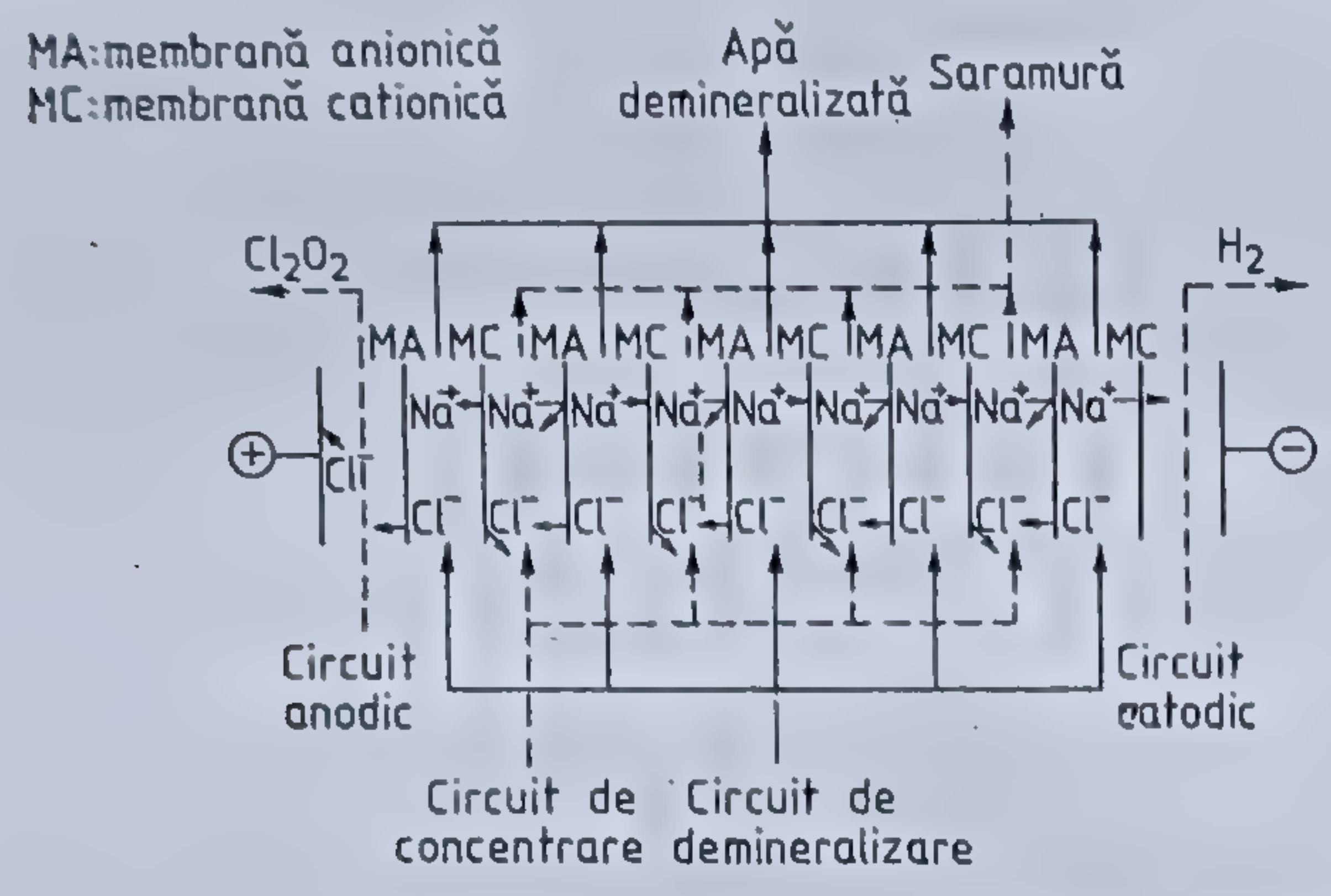


Fig. 9. Schema de principiu a demineralizării apei prin electrodializă.

Intercalarea membranelor permeabile pentru anioni sau cationi are ca urmare concentrarea şi recombinarea ionilor în anumite compartimente, unde soluţia se îmbogăţeşte în săruri, în timp ce în altele conţinutul în săruri va scădea. Pentru mărirea eficienţei instalaţiei, în practică se utilizează baterii de 100—500 celule unitare, adoptîndu-se următoarele procedee (fig. 10, *a*, *b*, *c*):

— *procedeul discontinuu*, numit şi procedeul cu cuvă, constă în recircularea apei prin compartimentele cuvei de electrodializă, timpul de demineralizare fiind dependent de salinitatea iniţială a apei brute, salinitatea apei demineralizate şi de diferenţa de potenţial aplicată. Procedeul permite tratarea oricărui tip de apă, indiferent de salinitate, obţinerea unei ape de o salinitate dorită. Membranele lucrează la o densitate de curent care se diminuează pe parcursul d.a.;

— *procedeul continuu*, numit şi *procedeu cu trecere directă*, presupune o singură trecere a apei de demineralizat printr-un modul de electrodializă, fiind indicat pentru productivitatea sa;

— *procedeul continuu cu recirculare* constă în recircularea parţială a apei demineralizate în scopul obţinerii de viteze ridicate de trecere, concentraţia în circuitul de demineralizare fiind în permanenţă mai scăzută.

Este dificil de obţinut prin electrodializă o apă cu o salinitate inferioară valorii de 200—300 mg/l din motive de selectivitate a membranelor şi de consum energetic. În cazul în care se doreşte obţinerea unei ape demineralizate avînd o salinitate mai mică sau egală cu cîteva mg/l este necesară asocierea electrodializei cu schimbul ionic.

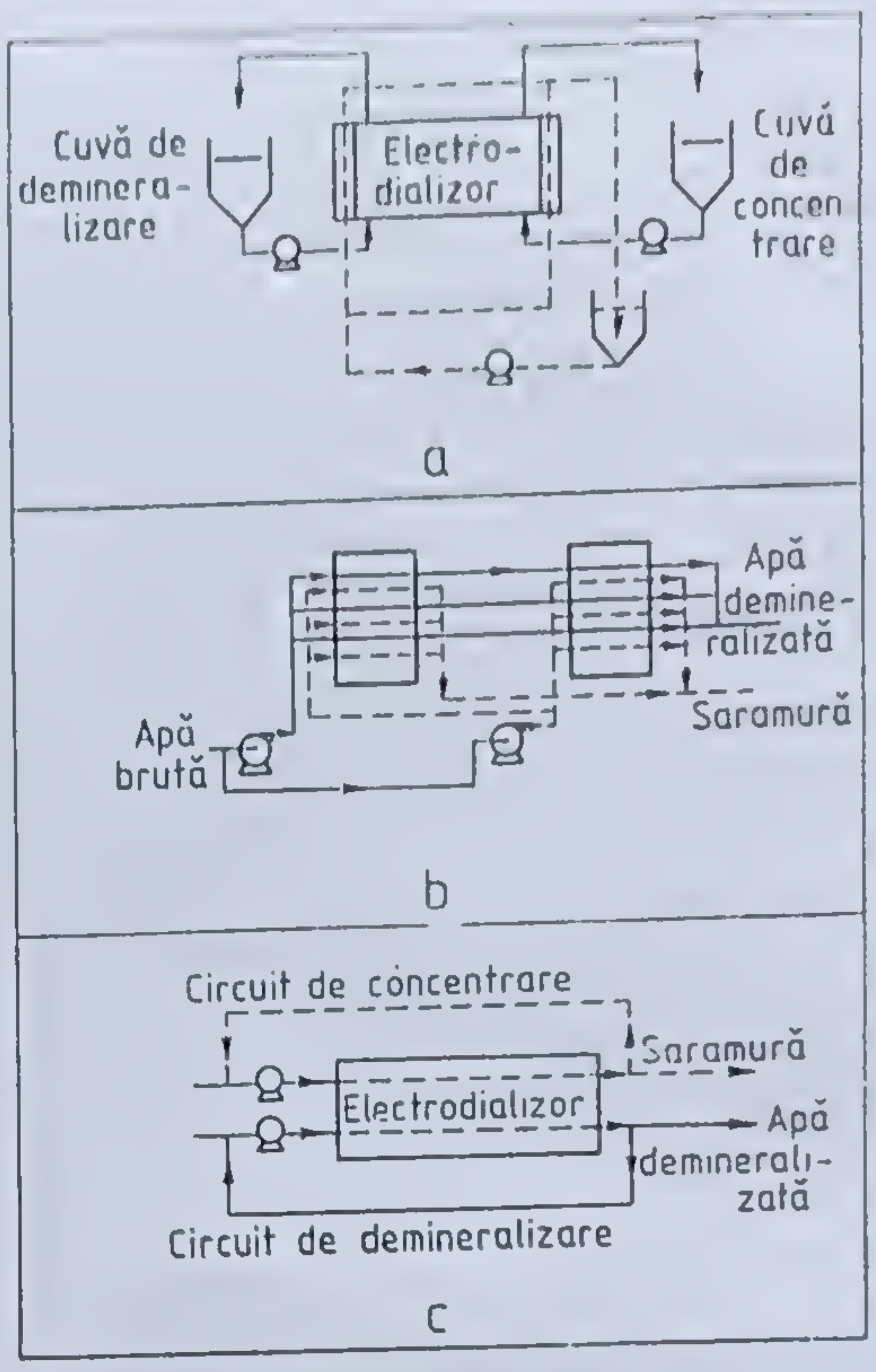


Fig. 10. Procedee de aplicare a demineralizării apei prin electrodializă.

*Bibl.*: Tremillon, B., *Les separations par les resines echangeuses d'ions*, Gauthier-Villars, Paris, 1965; Negulescu, L., Fodor, C., *Tratarea apei şi regimul chimic în centralele electrice*, I.P.B., 1980; Pîslăraşu, I., Rotaru, N., Teodorescu, M., *Alimentări cu apă*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1981; Popa, I., Iordache, N., Negulescu, L., *Exploatarea cazanelor din centralele termice industriale*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984; *Degremon, Tehniceskie zapiski po problemam vodî*, Striizdat, Moskva, 1983; Strathmamm, H., Chemical, H. Chem., Ind. Techn., 56, 214 (1984); Aimar, P., *Demineralisation des eaux saumatres par electrodialyse*, Int. Chem. Eng., 25, 2, 266 (1985); Stoianovici, S., Robescu, D., *Procedee şi echipamente mecanice pentru tratarea şi epurarea apei*; Belokonova, A. F., *Vodnohimiceskie rejimî teplovîh electrostanţii*, Energoatomizdat, Moskva, 1985; Combinatul chimic Victoria, *Schimbători de ioni*, 1985; Carabogdan, I. Gh., *Manualul inginerului termotehnician*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1986.

**DENATURARE PROTEICĂ**, proces fizico-chimic prin care este alterată structura proteică astfel încît chiar şi în cazul menţinerii integrităţii sale materiale are loc pierderea funcţiunii fiziologice (biochimice). Fenomenul denaturării poate fi sau nu reversibil după cum funcţiunea biochimică se mai poate sau nu restaura. În cazul în care este posibilă restaurarea funcţiunii biochimice fenomenul se numeşte *renaturare* (în sensul de revenire la structura nativă şi odată cu aceasta la proprietăţile, inclusiv biochimice, care decurg din ea). Denaturarea proteinelor este un proces complex care decurge prin mai multe mecanisme. Acestea depind mult de natura agentului denaturant. Din acest motiv se consideră tipurile denaturării în funcţie de tipurile de agenţi denaturanţi. În mare, se admite că există denaturare prin agenţi fizici şi denaturare prin agenţi chimici. Denaturarea poate fi brutală cînd se produce prin efecte neselective și, în general, întîmplătoare, sau specifică atunci cînd agentul atacă numai anumite elemente ale structurii proteice precis determinate de natura și modul de administrare a agentului denaturant. Din punctul de vedere al structurii proteice, așa cum este considerată de obicei, adică de patru ordine, sînt foarte rare situațiile în care un agent denaturant să se adreseze strict numai uneia dintre aceste structuri. De obicei, sînt afectate și structurile de grad superior. Astfel, un agent denaturant care afectează structura de gradul II (helicoidală, sau plan pliată) va afecta și structura de gradul III (asociere intracatenară), precum și pe cea de gradul IV (asociere interacatenară, intermoleculară). De asemenea, este evident că un agent care va ataca structura de gradul I (secvențială) va elimina automat și structurile de gradul II, III și IV. Este însă posibil ca structurile de grad inferior să rămînă în foarte mare măsură neafectate. Dintr-un punct de vedere mai general, însă deosebit de caracteristic pentru componentele materiei vii (pentru biomolecule), denaturarea mai poate fi considerată un proces de foarte avansată dezorganizare. Acest lucru se traduce, de fapt, prin alterarea conținutului informațional caracteristic al proteinei și formarea unei alte individualități fizico-chimice cu apariția consecutivă a unor noi manifestări biochimice fiziologice improprii modelului inițial, programat, de funcționare. Este o schimbare de finalitate (căci este obligatoriu să se admită o anumită determinare fiecărei structuri proteice angajate în serviciul unei anumite structuri vii). **D.p.** este, în modul cel mai general, un caz de izomerizare. Ceea ce face din ea un caz special este criteriul prin care este stabilit izomerul normal—criteriul biochimic. Trebuie precizat că, deși criteriul biochimic dispune de posibilități precise și foarte numeroase de stabilire a identității izomerului normal, natural, acest lucru este foarte mult îngreuiat de complexitatea deosebit de avansată a macromoleculelor proteice care admit existența concomitentă în structura lor a numeroase caracteristici (proprietăți) fizice, chimice, biochimice. Acestea pot fi, de multe ori, parțial sau chiar total contradictorii (de exemplu caracterul acido-bazic) avînd o dezvoltare dinamică interdependentă, dar admițînd fiecare, în mod specific, influențe caracteristice din mediu. Datorită acestui fapt prin manifestările ei (oricît de precis măsurate la un moment dat) o anumită proteină poate prezenta un spectru foarte larg de abilități funcționale, reflectare directă și caracteristică a unor stări succesive adoptate. Din aceste considerente conceptele de proteină nativă, denaturare și renaturare suferă de o anumită imprecizie constituțională sistemului și deci inevitabilă. Acest impas conceptual implică anumite restricții metodologice și limitează apreciabil posibilitatea explorării experimentale a fenomenului (în sensul atribuirii unor semnificații precise datelor obținute, deoarece acestea sînt susceptibile de a avea nu numai origine, dar și consecințe multiple uneori necorelabile logic). Folosirea programelor unor calculatoare de mare performanță a determinat, și în acest domeniu, progrese apreciabile eliminînd o mare parte de efort fizic dar, ca și în alte direcții, deși lasă deschise perspective largi, decepționează în privința principiilor care nu devin cu mult mai transparente. Totuși, se pot înțelege suficiente aspecte ale structurii proteice studiind tipurile cele mai caracteristice de d.p. Este evident faptul că, definind d.p. drept izomerizare, studiul denaturărilor începe totdeauna cu cele produse de agenții fizici. În general, aceștia sînt susceptibili de a fi făcuți răspunzători de alterarea structurilor de ordinul II, III și IV (exceptînd contribuția forțelor chimice la edificarea acestora), în timp ce agenților chimici le revine posibilitatea, în principal, de a altera structura de ordinul I (și de a afecta forțele chimice edificatoare ale structurii de ordinul II, III și IV). Deși acest punct de vedere este în principiu valabil și deci acceptat, cele două tipuri de forțe își depășesc adesea atribuțiile, situația fiind destul de complicată și nepermițînd întotdeauna delimitări clare. Adoptarea termenului de forțe fizico-chimice tinde să reflecte această realitate. Totuși menținerea sa nu este de natură să rezolve prea multe. Prin urmare forțelor fizice le revine primul loc în ideea, numai parțial justificată, a efectului lor mai moderat. *Denaturarea termică*, denumită astfel după agentul denaturant, este unul dintre fenomenele cele mai studiate și care a suscitat un interes mare de la început, acest factor (temperatura) fiind foarte important pentru viață și avînd valori caracteristice în numeroase circumstanțe fiziologice. Datorită naturii lor macromoleculare, proteinele sînt dintre compușii cei mai puternic marcați de influența acestui factor. La valori reduse ale temperaturii, agregatul proteic își menține unitatea (individualitatea moleculară) și reacționează global, omogen, la absorbția sau eliminarea căldurii. Cînd valorile termice cresc inerția agregatului începe să se manifeste și agregatul nu mai răspunde unitar, anumite grupe (de regulă, cele superficiale) primesc energii mari care le permit mișcări ample și energice. Se produc în acest fel deplieri ale catenelor, replieri, deshidratări și rehidratări (dar altele decît cele ale structurii native) care, în final, conduc la adoptarea unor structuri rigide prin legarea fermă a zonelor moleculei proteice conform conținutului foarte ridicat de energie a mediului. Această denaturare este, de regulă, ireversibilă, caracterul reversibil fiind, în general, cu atît mai repede instalat cu cît temperatura este mai ridicată și cu cît căldura este transmisă moleculei mai repede. Din punctul de vedere al rezistenței la denaturarea termică, proteinele prezintă o mare diversitate, unele fiind sensibile (de regulă cele lipsite de parte prostetică), în timp ce altele, din contră, manifestă o rezistență remarcabilă (datorită unor structuri speciale). **D.p.** este folosită în multe cazuri, cel mai interesant reprezentîndu-l denaturarea virulenței unor viruși prin tratament termic. În această situație proteina virală responsabilă de primele acte agresive ale virusului este alterată, activitatea sa este eliminată, nu însă și prezența fizică. Proteina inactivată determină apoi răspuns imun *in vivo*, fără să afecteze reacția încrucișată a anticorpilor astfel formați ; cu virușii agresivi salvează organismul prin eliminarea lor de către acești anticorpi. La valori termice foarte mari vor fi alterate nu numai structurile de ordinul IV, III, II, dar chiar și cea de ordinul I (se rup chiar legăturile chimice). *Denaturarea radiantă* este provocată de expunerea soluției proteice unei iradieri. Efectele sînt proporționale cu : tipul de radiație, energia radiației (lungime de undă), timpul de iradiere, tipul de proteină și starea proteinei (conformația din momentul iradierii). Vorbind despre tipul de proteină, în privința efectului denaturant al unei iradieri, trebuie să se ia în considerație, dacă este vorba de o proteină mobilă (o globulină sau o albumină sanguină, de exemplu) sau despre una imobilă (cum ar fi oseina, keratina etc.). Este de la sine înțeles că la o valoare identică a iradierii se vor produce efecte mult mai drastice asupra unei proteine imobile care din punct de vedere biomecanic prezintă mai puține posibilități de disipare a energiei impactului, avînd mai puține grade de libertate. Din aceleași considerații, rigiditatea (și mai ales cea prin impregnare minerală) determină efecte mai ample ale iradierii asupra proteinelor, imprimînd denaturării un caracter ireversibil. În cazul proteinelor libere (circulante sau solubile) o importanță deosebită o prezintă geometria moleculei, aceasta determinînd împreună cu direcția iradierii amploarea efectului denaturant al radiațiilor. De asemenea, prezența unor structuri compacte în partea prostetică (porfirinică, flavinică etc.) sau a unor atomi mai grei (S, P) sau grei (Fe, Co, Ni, Mo, I etc.) determină amplificarea foarte pronunțată a efectelor radiațiilor putînd fi cauza unor denaturări ireversibile. Tot atît de importantă este și starea proteinei, fiind bine cunoscut faptul că unii izomeri suportă mai ușor iradierea în timp ce alții se transformă sau, pur și simplu, sînt distruși. Acest principiu se aplică și proteinelor, în cazul lor efectul fiind mult mai pronunțat. Sensibilitatea unor proteine la denaturare este destul de redusă pentru anumite condiții date, dar crește foarte mult dacă acestea sînt aduse (în aceleași condiții) la *p*H izoelectric. Desigur, acest aspect al naturii și stării proteinei este mult mai complicat și de aceea și dependența denaturării iradiante de el este foarte amplă. Timpul de iradiere este și el un factor de mare importanță pentru efectul denaturant al iradierii asupra structurilor proteice. Timpii mai lungi nu permit reacția de răspuns elastic a structurii proteice, forțează inerția proteinei și duc adesea la formarea în mediu a unor agenți foarte agresivi (radicali liberi) care determină procese chimice ireversibile. Energia radiației, un alt factor al denaturării iradiante a proteinelor are o mare importanță. De regulă, pentru energiile foarte mici este afectată structura de gradul IV (cel mult III). La energii mai mari au loc ruperi ale structurii de gradul II și chiar de gradul I. Problema protecției structurii proteice contra denaturării iradiante este una dintre cele mai importante pentru viețuitoare; viața pe pămînt nu ar fi fost posibilă dacă această problemă nu ar fi fost rezolvată în natură. Cu toate acestea există viețuitoare care își duc viața în condițiile unor niveluri de radiații foarte ridicate. Este evident că pentru acestea problema a fost rezolvată, acest lucru derivînd din situația de presor selectiv manifestată de denaturarea iradiantă în procesul evoluției ca urmare a poziției sale permanente de condiție de mediu. Diversele tipuri de radiații : UV, X, α, β, γ etc., la intensități mari, determină chiar ruperi ale catenei polipeptidice exercitînd un efect denaturant foarte amplu și, de cele mai multe ori, ireversibil. Este remarcabil faptul că asemenea efecte denaturante se produc în pofida faptului că unele proteine sînt adevărate pietre de pavaj ale drumului pe care circulă fluxuri metabolice de protoni ($H^+$), electroni ($\bar{e}$) sau radiații. Acest fapt dovedește că proteinele au foarte mari capacități de rezistență la iradiere (o dată ce o și manevrează în scopuri metabolice); ceea ce le depășește sînt doza și, mai ales, tipul de radiație (căci dacă o proteină nu este programată să reziste unui anumit tip de iradiere ea se va denatura). O altă categorie de agenți denaturanți fizici o constituie ultrasonarea și majorarea. Ceea ce caracterizează posibilitățile denaturante ale acestor agenți este faptul că ei nu pot să-și exercite acțiunea decît dacă sînt aplicați un timp lung sau timpi scurți, dar repetînd operația de foarte multe ori. Practicînd un regim limitat ca durată au efecte minime, care trec practic neobservate și neîmpietînd asupra metodelor de lucru care se întemeiază pe folosirea lor (ruperea pereților celulari, de exemplu). Tot în categoria agenților fizici intră solvenții organici (alcool, acetonă, dimetilformamidă, dimetilsulfoxid etc.), și soluțiile de electroliți (cum ar fi $(NH_4)_2SO_4$ ; $Na_2SO_4$, $Pb(NO_3)_2$ etc.). Mecanismul de acțiune al acestora este în multe privințe comun, mai ales pentru solvenții miscibili în orice proporție cu apa, similitudinea cu sărurile este foarte pronunțată. Astfel, și într-un caz și într-altul se desfășoară între solut (sarea minerală sau solvent) și proteină o concurență pentru apa de solvatare. La un moment dat, proteina pierde apa în favoarea solventului sau a sărurilor, care o leagă mult mai puternic. Lipsită de apa proprie de hidratare, proteina se usucă în soluție și este apoi scoasă din sistem sub formă de precipitat. În acest precipitat grupele se pot regrupa prin asocieri reciproce nenaturale (solvatări interne sau autosolvatări), uneori foarte puternice (în asemenea cazuri denaturarea este ireversibilă). Pentru a evita ajungerea la o asemenea situație se recomandă ca acțiunea agentului denaturant să fie limitată la minimum necesar. În caz contrar activitatea biochimică a proteinei scade brusc, se restaurează greu și numai în proporție foarte redusă. Dimetil-formamida și dimetil-sulfoxidul determină ruperi ale legăturilor de hidrogen. Prin aceasta sînt afectate structurile de grad IV, III și II, dar la un timp de acțiune mai îndelungat apar și ruperi ale legăturilor polipeptidice (structuri de gradul I). Factorii fizici pot atinge o mare valoare ca potențial denaturant atingînd chiar limita superioară (distrugerea proteinei). Cel mai agresiv element al acțiunii lor este nespecificitatea lor. În majoritatea cazurilor ei se adresează întregii molecule și nu menajează decît foarte rar vreo parte (de regulă cea inaccesibilă). De regulă, ei țind spre denaturări ireversibile și este greu de localizat efectul lor. Denaturarea proteinelor mai poate surveni, de asemenea, și ca urmare a acțiunii unor agenți chimici. În interiorul organismului această situație este mai rară, desfășurarea ei fiind o parte a fenomenului natural numit catabolismul proteic (adică, în general, descompunerea proteinelor). Asigurarea integrității structurale a proteinelor constitutive se realizează prin asigurarea constanței constituționale a mediului intern (homeostazia). În acest fel proteinelor (ca de altfel întregii structuri vii) li se asigură o valoare constantă a *p*H-ului, precum și a potențialului redox. Urmarea directă a acestui fapt este menținerea pînă la cele mai mici amănunte a structurii proteinelor. În momentul depășirii termenului său de întrebuințare, asupra proteinei se abate efectul denaturant al unui factor chimic cum ar fi oxidarea, reducerea, apariția acidității sau a bazicității. Proteina se va denatura pierzîndu-și individualitatea, ea devine de nerecunoscut și în acest moment face obiectul unei distrugeri rapide și totale ca urmare a pierderii statutului de component propriu al sistemului viu. Ea deține, în aceste împrejurări, numai calitatea de aglomerare ilogică de aminoacizi, foarte necesari edificării unor noi structuri proteice. Va fi, prin urmare, atacată de enzimele specifice, proteazele, care vor scinda legătura peptidică eliberînd aminoacizii constituenți. Această proteoliză nu este posibilă în cazul proteinelor native, structurile de ordinul IV, III (și chiar II uneori) îngreunînd foarte mult procesul. Numai desfacerea legăturilor inter- și intracatenare permițînd reducerea proteinei la scara sa filiformă permit accesul ordonat și sistematic al proteazelor la legătura peptidică pentru a o scinda. Agenții oxidanți sau reducători pot rupe oxidativ legătura peptidică sau cel mai des legăturile bisulfurice existente în anumite locuri între radicalii cisteil ai catenei polipeptidice. De regulă, în afara organismului, pentru a preveni aceste ruperi accidentale sau pentru a restabili legăturile rupte, se folosesc reactivi specifici. De asemenea, prin variații mai pronunțate ale *p*H-ului se pot produce activări ale unor agenți redox, care, în alte împrejurări, nu au nici un efect asupra proteinelor, dar care, acum, determină descompunerea lor și punerea la dispoziția unor enzime degradative proprii (un asemenea fenomen se produce, de exemplu, în cazul apariției proceselor necrobiotice). Același efect îl au și unii reactivi care degradează în mod specific anumiți radicali din secvența polipeptidică. O situație întrucîtva similară se întîlnește în privința bolilor autoimune cînd proteina proprie nemaifiind recunoscută ca atare, datorită și denaturării ei, ajunge victima prematură a sistemului propriu de apărare a organismului, care procedează la eliminarea fizică a proteinei prin degradarea sa. De asemenea, cazuri de denaturare reversibilă a proteinelor constituie unele evenimente biochimice curente cum sînt activarea — inhibiția anumitor enzime sau sisteme enzimatice. În mod special variația structurii proteice, transconformarea sa, este elementul central al unor fenomene foarte fine și precise de reglaj metabolic prin fenomenul alosteriei. Acesta poate fi considerat ca un proces de denaturare, între limitele admise, sub influența unui component micromolecular, caracteristic, și care conține informație necesară schimbării tipului de structură a situsului catalitic. Acest fenomen, foarte caracteristic enzimelor, se întîlnește, în forme puțin modificate, și în cazul unor transportori proteici (aceștia avînd în comun cu enzimele funcția cognitivă de legare și pe acea de transport, dar lipsindu-le funcția de bioconversie a substratului). Susceptibilitatea unei proteine de a fi denaturată este o măsură a capacităților sale biochimice, a importanței sale pentru fiziologia sistemului viu din care face parte, proteinele foarte robuste (keratina, oseina etc.), insensibile la denaturare, jucînd, de obicei, un rol periferic. Din contră, enzimele, anticorpii, transportorii diferitelor substanțe active, manifestă o predispoziție foarte avansată la denaturare și uneori se și elimină din metabolism pe această cale.

**DENSITATE**, mărime care, în mod general, definește repartiția spațială a corpurilor materiale sau fluxurilor (de electroni, lumină, linii de forță magnetice ș.a.). Pentru o substanță chimică prin **d.** se înțelege masa unității de volum (v. și *masă specifică*). Dimensiunile **d.** se exprimă în $ML^{-3}$. Conform definiției, **d.** este o mărime absolută și determinarea ei pentru un material dat implică măsurarea masei, prin cîntărire, și a volumului, prin determinări directe sau indirecte. **D.** *relativă* este o mărime fără dimensiuni și definește **d.** unui material în raport cu **d.** altui material. În cazul gazelor, **d.** relativă se exprimă în raport cu **d.** aerului a cărui valoare, în funcție de presiune și temperatură este

$$d_{aer} = 1{,}293\ p/(1+3{,}67 \times 10^{-3}t)\ \mathrm{kg \cdot m^{-3}}$$

în care presiunea este exprimată în atmosfere, iar temperatura în grade Celsius. În cazul lichidelor și corpurilor solide, **d.** relativă se exprimă în raport cu **d.** apei, care la 4°C are valoarea de 1 $\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$. Pentru granule solide poroase, utilizate pe scară largă în tehnologia chimică în calitate de materiale de umplutură, adsorbanți și catalizatori, **d.** nu este o mărime univocă și trebuie făcute precizări dacă se referă la **d.** reală, **d.** aparentă sau **d.** aparentă de volum sau **d.** în vrac. **D.** *reală* este **d.** materialului propriu-zis din care se scade volumul ocupat de pori. Determinarea **d.** reale se face prin metode de dislocuire de preferință a heliului, care are un diametru atomic efectiv de numai 0,2 nm și pătrunde ușor chiar în pori foarte mici. Erori importante la aceste măsurători pot apărea în cazurile în care solidul conține pori închiși la ambele capete. **D.** *aparentă* se referă la o granulă singulară al cărui volum este definit de suprafața sa geometrică exterioară. Dacă se cunoaște volumul de pori pe unitatea de masă $V_p$ și **d.** reală a granulei $d_R$, **d.** aparentă $d_A$ se calculează din formula:

$$V_p = \frac{1}{d_A} - \frac{1}{d_R}$$

**D.** *aparentă de volum* sau **d.** *în vrac* se referă la **d.** unui număr mare, reprezentativ de granule, cuprinse într-un volum $V$, cunoscut. În această definire masa materialului cuprinde atît porii granulei, cît și spațiile libere dintre granule. Valoarea numerică a **d.** aparente de volum depinde de modul de impachetare a granulelor. **D.** aparentă de volum este un parametru arbitrar al materialului deoarece valoarea ei depinde de forma granulelor și de modul în care aceste granule sînt aranjate în volumul dat. Practic are însă o importanță deosebită deoarece determină cantitatea de material necesară pentru a umple un volum dat, de exemplu un reactor catalitic. **D.** *critică* este densitatea unui material la punctul critic (v. și *Punct critic*).

**DENSITATE DE CURENT**, parametru de bază în tehnologia electrochimică; caracterizează productivitatea reactorului electrochimic. Împreună cu tensiunea la borne, exprimă puterea consumată de reactorul electrochimic pe unitate de suprafață a electrozilor, respectiv puterea livrată de pilele galvanice pe unitate de suprafață a electrozilor. **D. de c.** reprezintă intensitatea de curent normalizată pe unitatea de suprafață și se exprimă în $\mathrm{A/m^2}$ (eventual $\mathrm{A/dm^2}$, $\mathrm{A/cm^2}$, $\mathrm{mA/cm^2}$). În cazul curentului continuu, **d. de c.** este alcătuită din două componente: anodică $\overleftarrow{i}$ (sau $i_a$) și catodică $\overrightarrow{i}$ (sau $i_c$). **D. de c.** este strîns legată de supratensiunea măsurată la bornele celulei electrochimice (v. *Celulă electrochimică*, *Supratensiune*) sau de suprapotențialul de electrod (v. *Suprapotențial*), atunci cînd este vorba de **d. de c.** parțiale, $i_a$ și $i_c$. Relația dintre **d. de c.** și supratensiune/suprapotențial ($\eta$) este exponențială, în general, dar se poate exprima și liniar, la supratensiuni/suprapotențiale mici ($\eta \leqslant 10$ mV) (v. *Cinetică de electrod*). De mare utilitate, pentru scopuri practice, este relația lui Tafel, elaborată empiric la începutul sec. 20 și fundamentată teoretic după mai bine de două decenii:

$$\eta = a + b \lg i,$$

unde $a$ și $b$ sînt constante dependente de natura interfeței electrodice, temperatură, $p$H etc. (v. *Ecuația lui Tafel*).

**DENSITATE DE CURENT DE SCHIMB**, parametru ce caracterizează transferul de sarcină de la interfața electrodică; se definește în condiții de echilibru (potențial de echilibru $\varepsilon_e$) și se simbolizează $i_0$. La echilibru, viteza transferului de sarcină în sens anodic $\overleftarrow{i}$ egalează pe cea în sens catodic $\overrightarrow{i}$:

$$\overleftarrow{i} = \overrightarrow{i}\,(= i_0).$$

Explicitînd $\overrightarrow{i}$ și $\overleftarrow{i}$, din cinetica de electrod (v. *Cinetică de electrod*) se deduce:

$$\mathfrak{F}\overrightarrow{k}_0 c_{A^+} \exp(-\beta\, \mathfrak{F}\, \varepsilon_e/RT) = \mathfrak{F}\overleftarrow{k}_0 c_{\mathrm{D}} \exp\,[(1-\beta)\mathfrak{F}\varepsilon_e/RT]$$

unde $\mathfrak{F}$ este numărul lui Faraday, $\overrightarrow{k}_0$ și $\overleftarrow{k}_0$ sînt constante de viteză standard în sens catodic și, respectiv, anodic, $c_{A^+}$ — concentrația acceptorului de electron, $c_{\mathrm{D}}$ — concentrația donorului de electron, $\beta$ și $(1-\beta)$ coeficienții de transfer monoelectronic în sens catodic și, respectiv, anodic (v. *Coeficient de simetrie*), $R$ — constanta generală a gazelor, iar $T$ — temperatura absolută. Deoarece reflectă proprietăți cinetice specifice unei interfețe electrodice și unei reacții date, în condiții de temperatură, concentrație/compoziție etc. date, **d. de c. de s.** este o mărime variabilă de la un sistem la altul, pentru aceeași reacție (v. *Cinetică de electrod*, tabelul 1). Aceasta impune standardizarea condițiilor de măsurare, pentru a se putea face comparații între diverșii electrozi. **D. de c. de s.** constituie măsură cantitativă pentru efectul electrocatalitic exercitat de interfața electrodică (v. *Electrocataliză*). Deoarece valoarea netă a curentului/densității de curent la interfața în echilibru este nulă, $i_0$ nu se poate măsura direct. El este accesibil din reprezentarea grafică a suprapotențialului $\eta$ în în funcție de logaritmul densității de curenți (reprezentare Tafel, fig. 1).

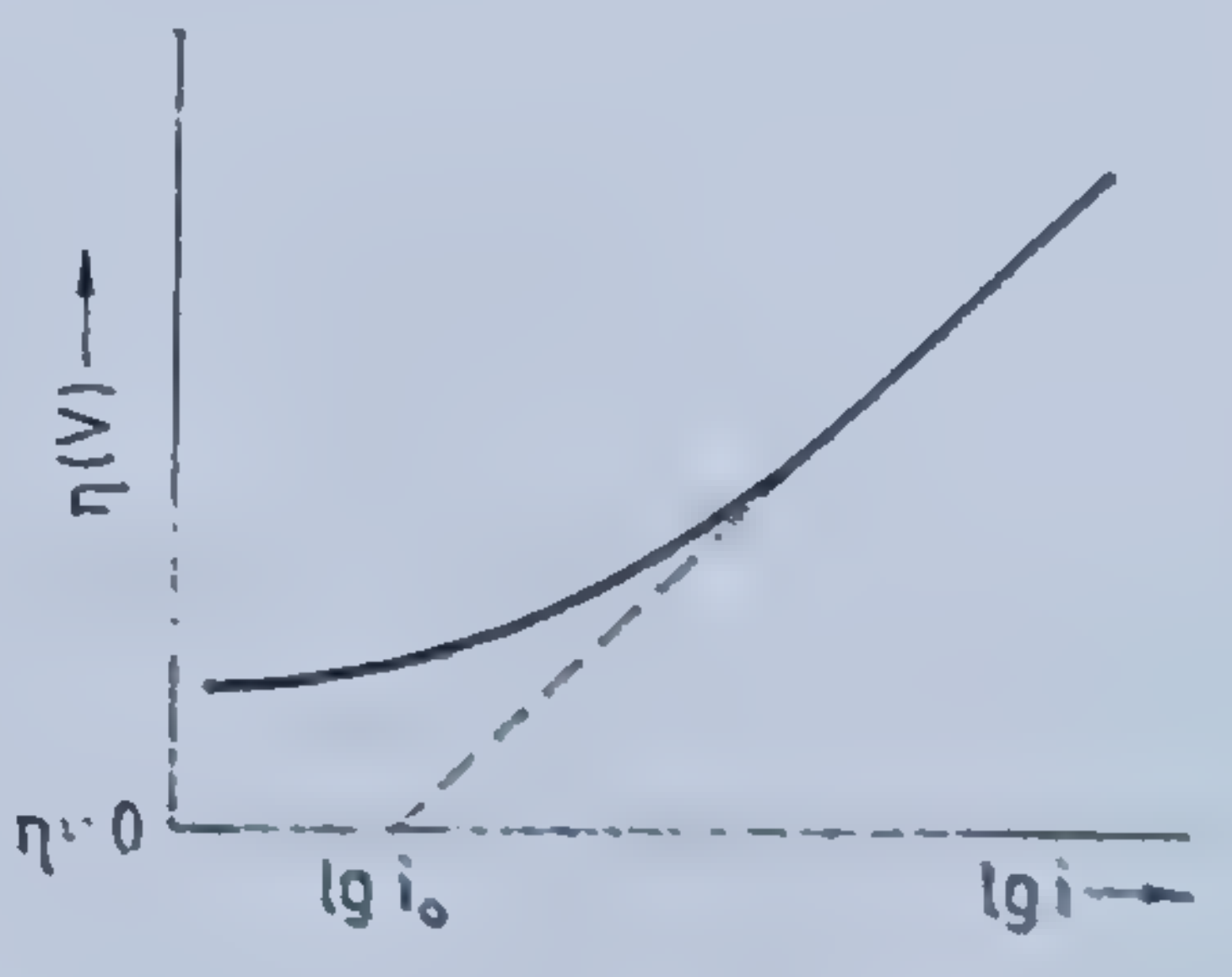
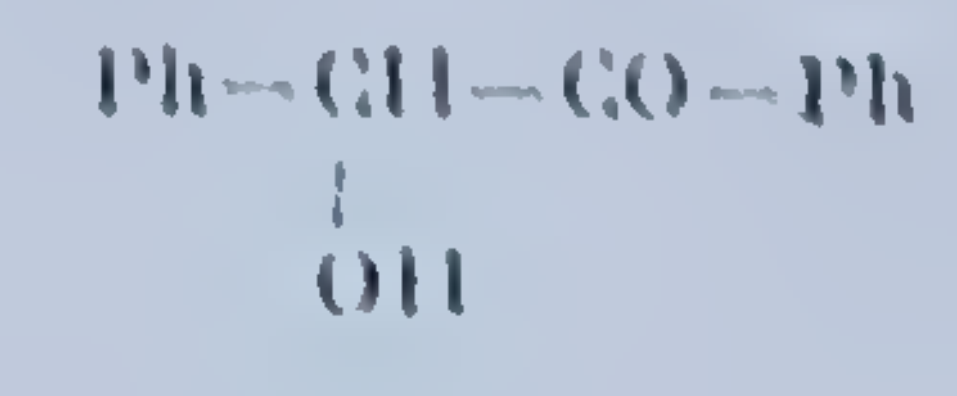


Fig. 1. Determinarea grafică a densității de curent de schimb.

**DEOXI**, prefix structural cu semnificația „fără oxigen". Cum prefixul „oxi" în literatura chimică veche se utiliza pentru a indica prezența unei grupe hidroxil (oxi-acizi în loc de hidroxi-acizi), prefixul **d.** arată faptul că în raport cu determinantul (compusul desemnat după prefix) substanța are o grupă hidroxil înlocuită cu un atom de hidrogen. O ilustrare simplă a folosirii acestui prefix o constituie perechea benzoină **1** și deoxibenzoină **2**:



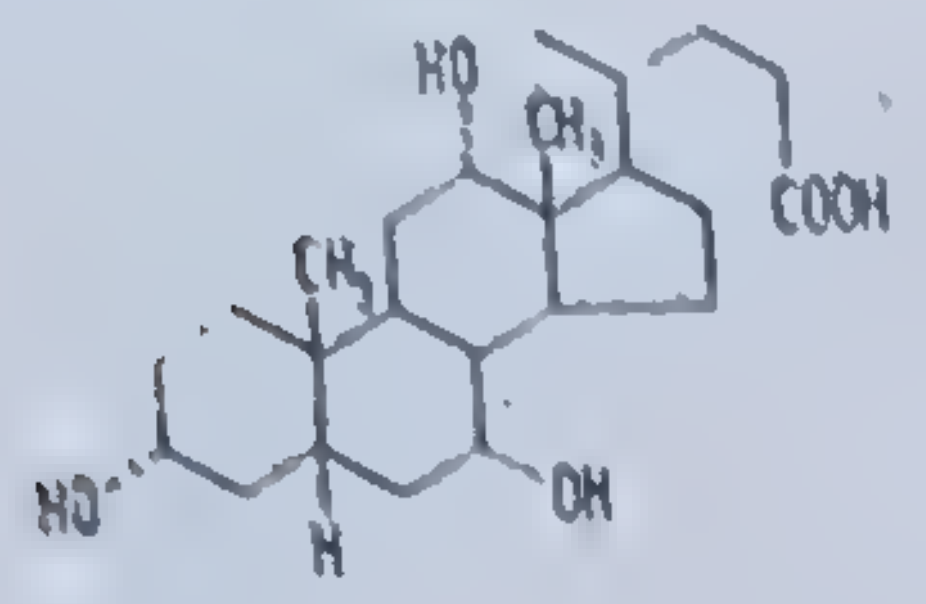
$$\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{Ph{-}\underset{|}{C}H{-}CO{-}Ph}}$$

**1**

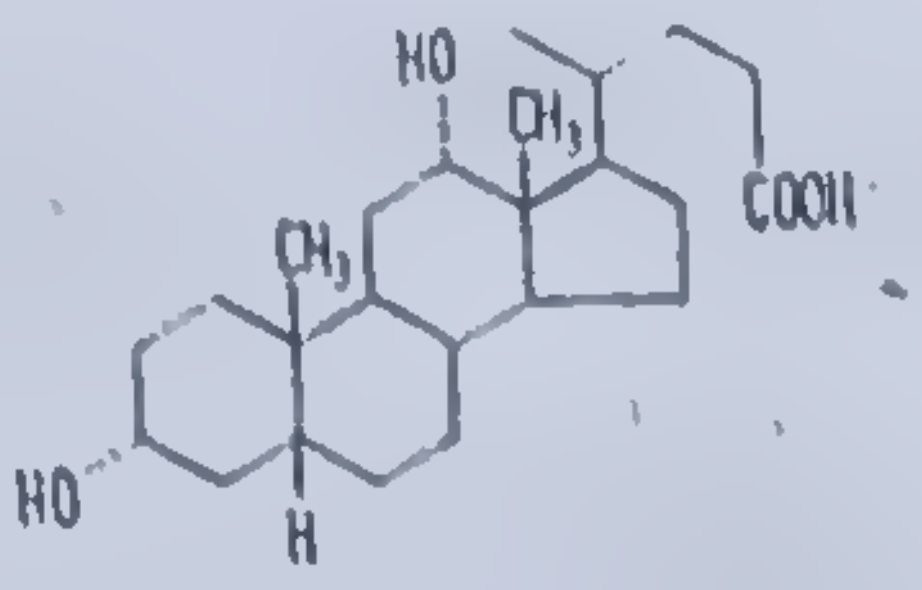
$\mathrm{Ph{-}CH_2{-}CO{-}Ph}$

**2**

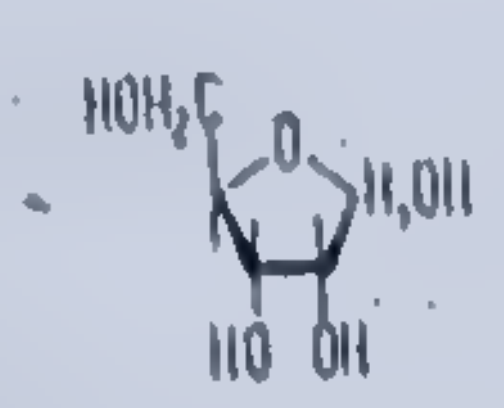
Prefixul este frecvent utilizat în chimia compușilor naturali, de exemplu în chimia steroizilor (perechea: acid colic → 3, acid deoxicolic-4), chimia zaharurilor (v. *Deoxizaharuri*), (D-riboză — 5 și deoxi-D-riboză 6):



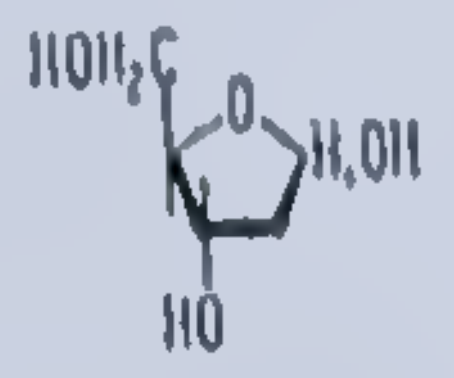
3



4



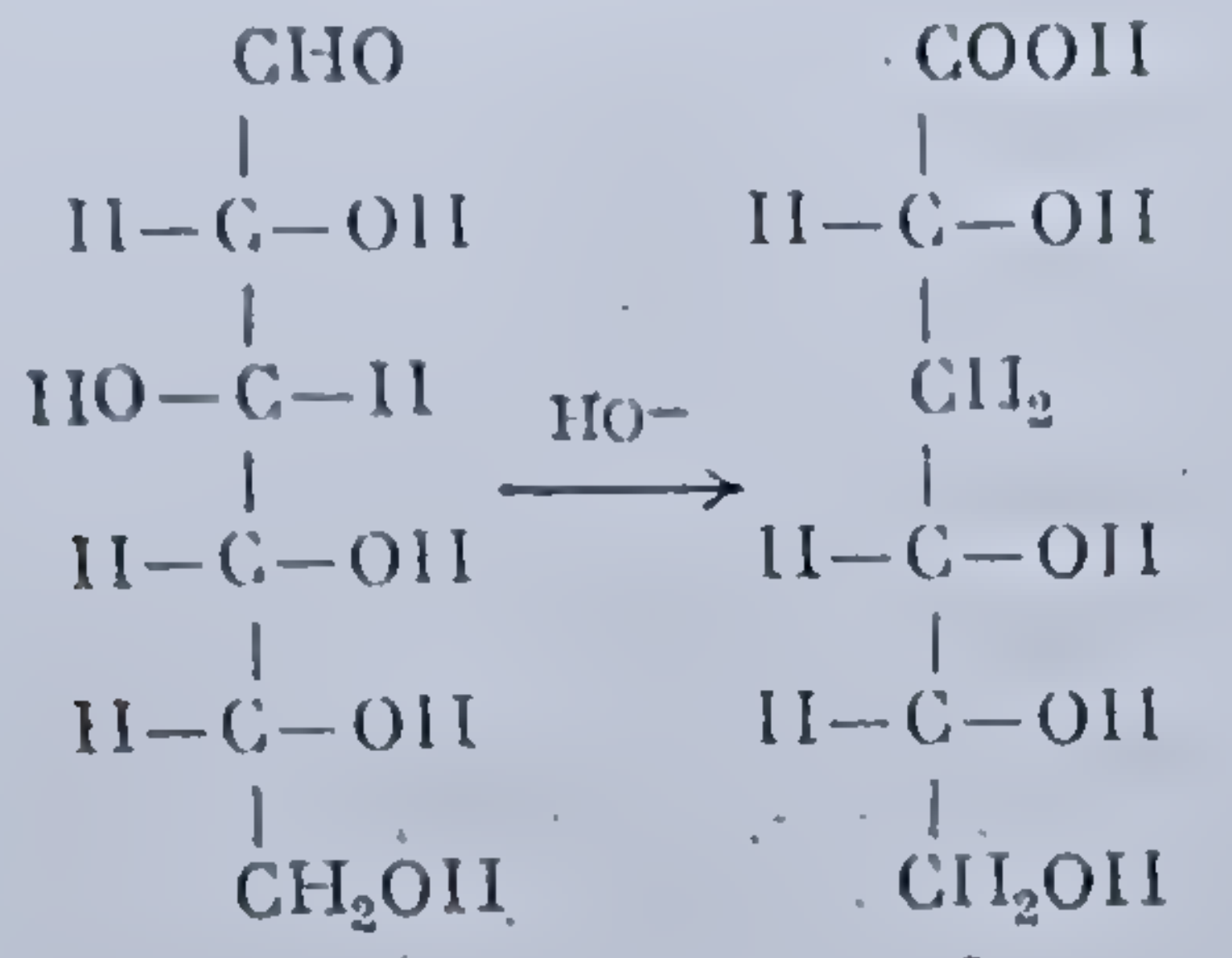
5



6

Legat de ultima pereche (5 și 6) se menționează deoxinucleozidele și deoxinucleotidele și mai ales acidul deoxiribonucleic.

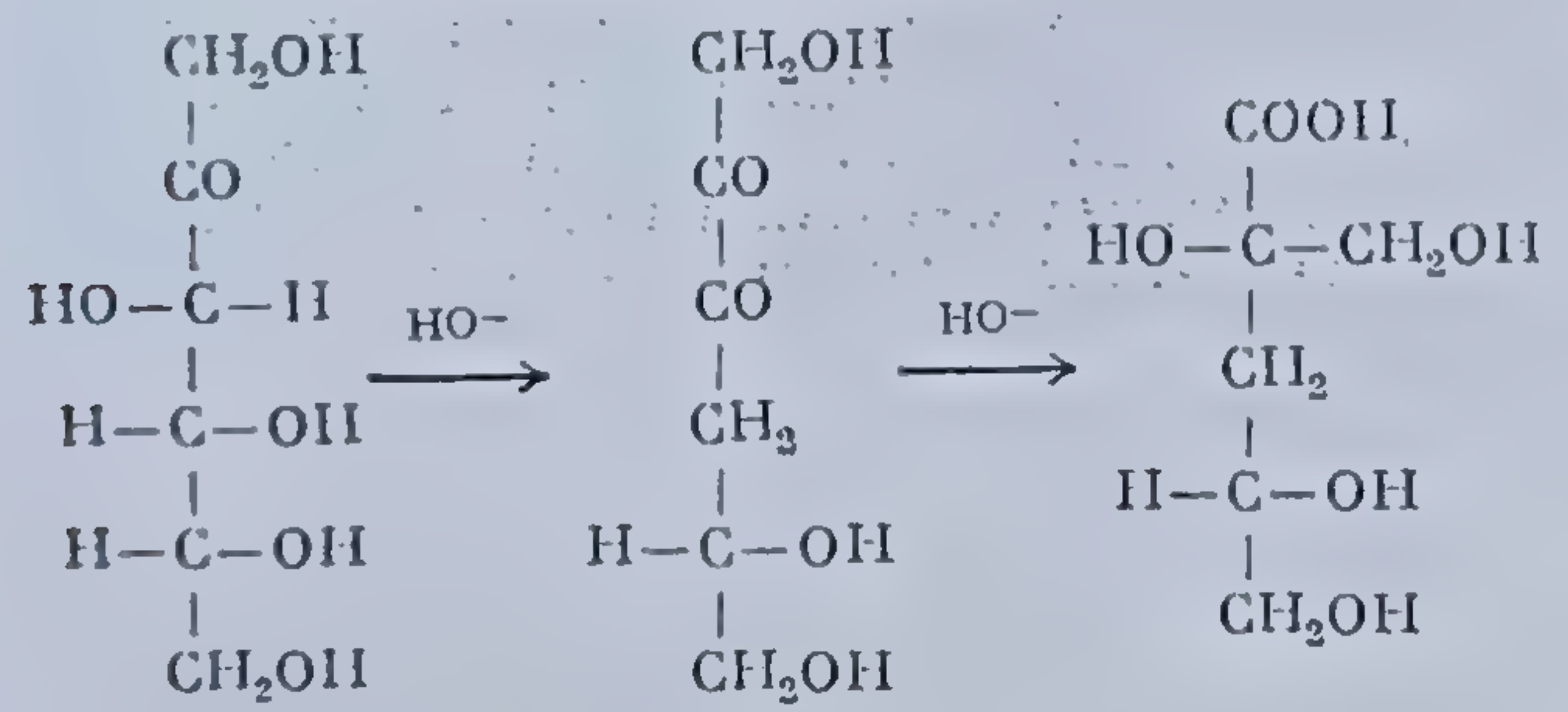
**DEOXIALDONICI, ACIZI ~**, (sau acizi zaharinici), se obțin la tratarea monozaharidelor cu alcalii concentrate. Astfel, din D-glucoza **1**, prin disproporționare intramoleculară, se formează acid deoxialdonic **2**:



$$\begin{array}{c} CHO \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{HO^-} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

**1** **2**

Cetozele, în condiții similare, dau naștere la acizii deoxialdonici cu catenă ramificată, denumiți acizi izozaharinici. Din fructoza **3** se formează acidul izozaharinic **4**:

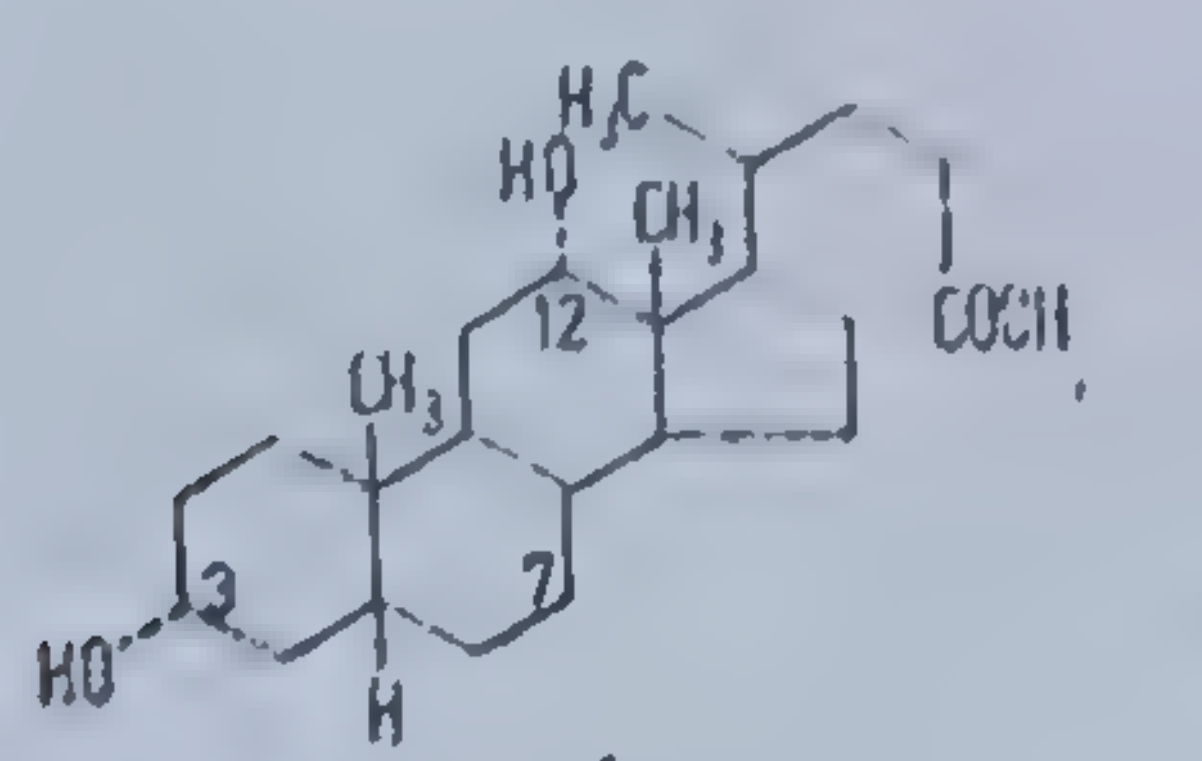


$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ HO-C-H \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{HO^-} \begin{array}{c} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \xrightarrow{HO^-} \begin{array}{c} COOH \\ | \\ HO-C-CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ H-C-OH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

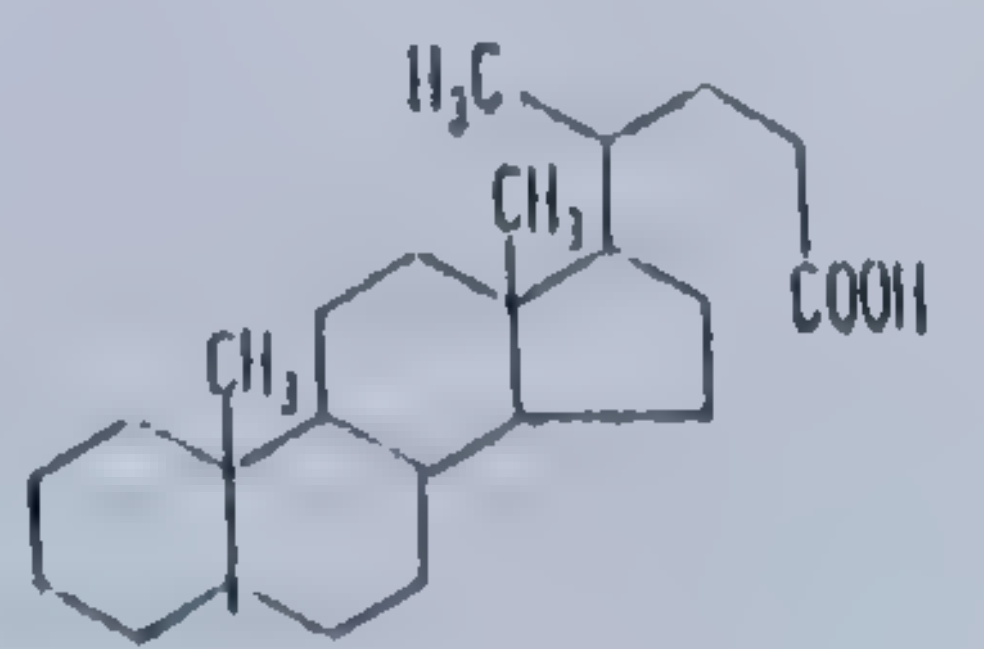
**3** **4**

Disproporționarea intramoleculară duce inițial la o dicetonă. Aceasta suferă în continuare o transpoziție benzilică pentru a da **4**. Cum în mediu bazic D-glucoza se epimerizează la D-fructoză, în tratarea cu baze a monozaharidei pot rezulta amestecul celor două tipuri de acizi.

**DEOXICOLIC, ACID ~**, $C_{23}H_{38}O_2COOH$, **1**; p.t. 177°C, derivat al acidului colanic **2**, poate fi denumit și acid 3,12-dihidroxicolanic.

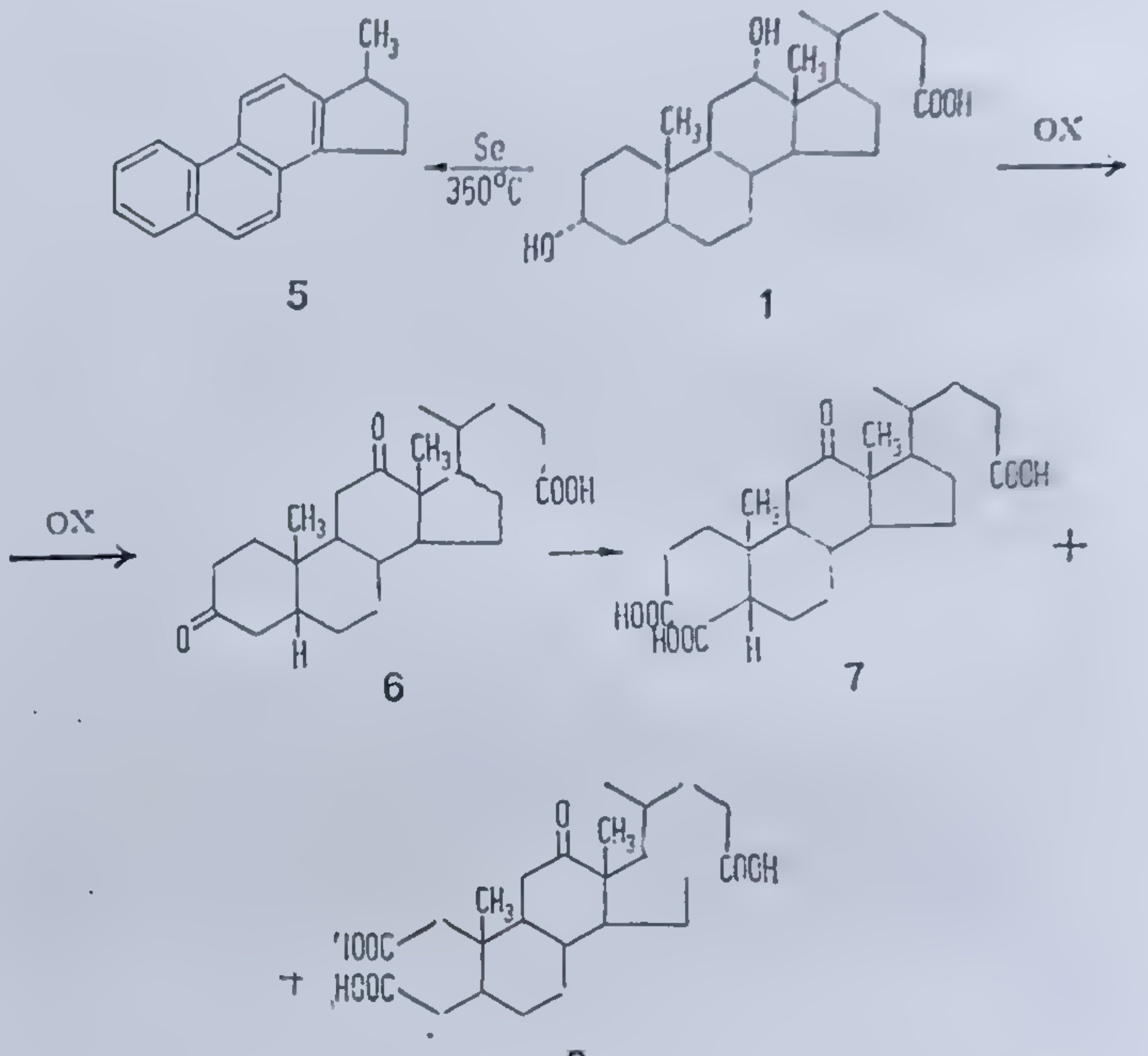


1



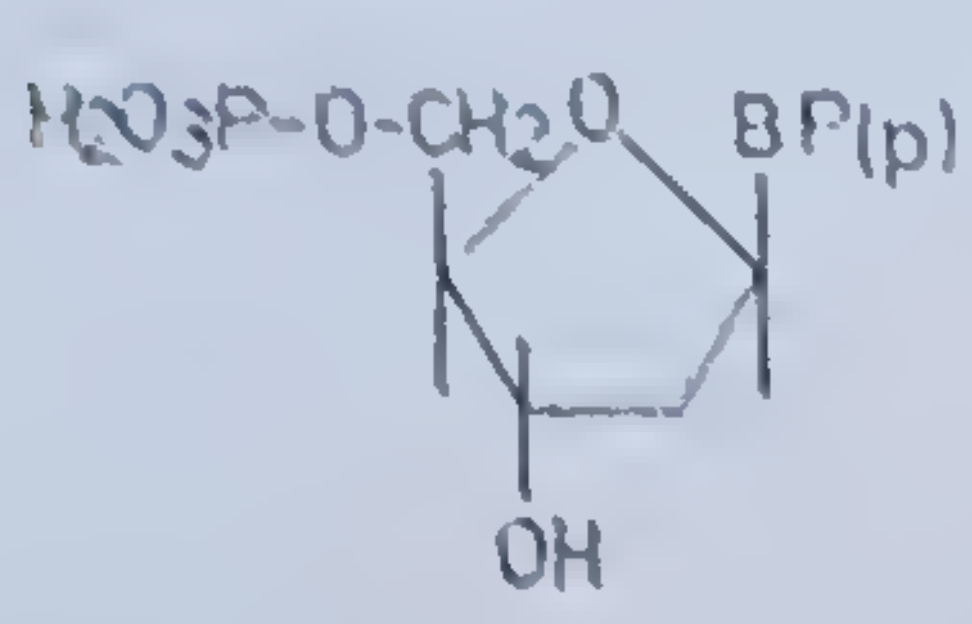
2

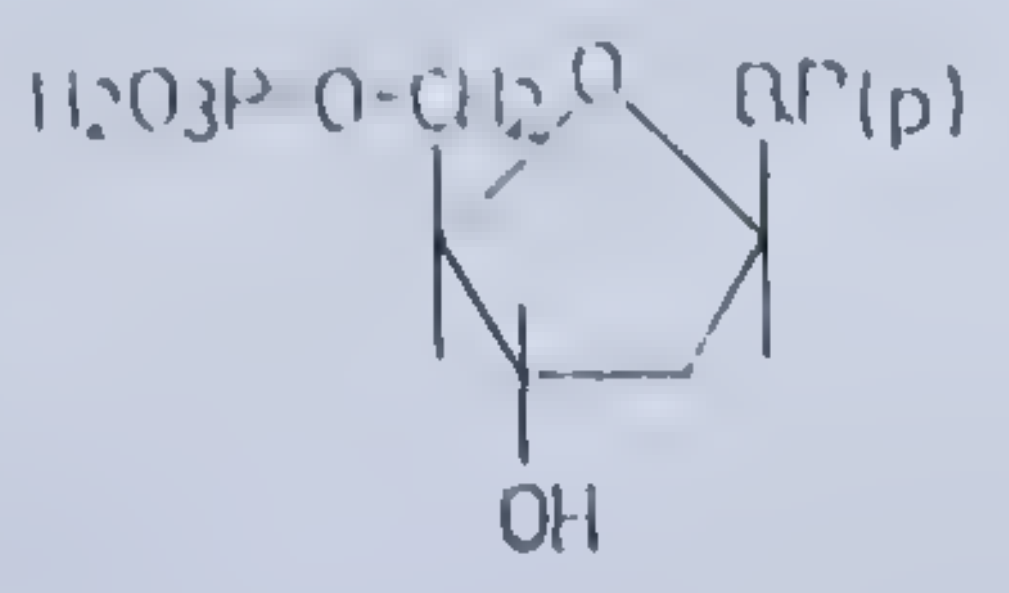
Alături de acidul colic (acidul 3,7,12-trihidroxicolanic) și acidul litocolic (acid-3-hidroxicolanic), acidul deoxicolic se găsește în vezicula biliară la om și la unele vertebrate. Astfel, din 100 kg bilă de bovine se izolează cca 0,7 kg acid deoxicolic și 5—6 kg acid colic. În vezicula biliară, acizii biliari sînt amidificați, găsindu-se sub forma sărurilor de sodiu. În această formă ei au proprietatea de a dizolva numeroase substanțe insolubile în apă, cum ar fi acizii grași și grăsimile, β-carotina, care se găsesc în hrană, și vitamina K, produsă de bacteriile intestinale. Prin dehidrogenare cu Se la 360°C, ca și alți derivați steroidici (de exemplu, colesterolul), formează 3′-metil-1,2-ciclopenteno-fenantren **5**. Prin oxidare blîndă formează acid dehidrodeoxicolic **6** care, prin oxidare mai energică, trece în acizii deoxibilianici izomeri, **7** și **8**.



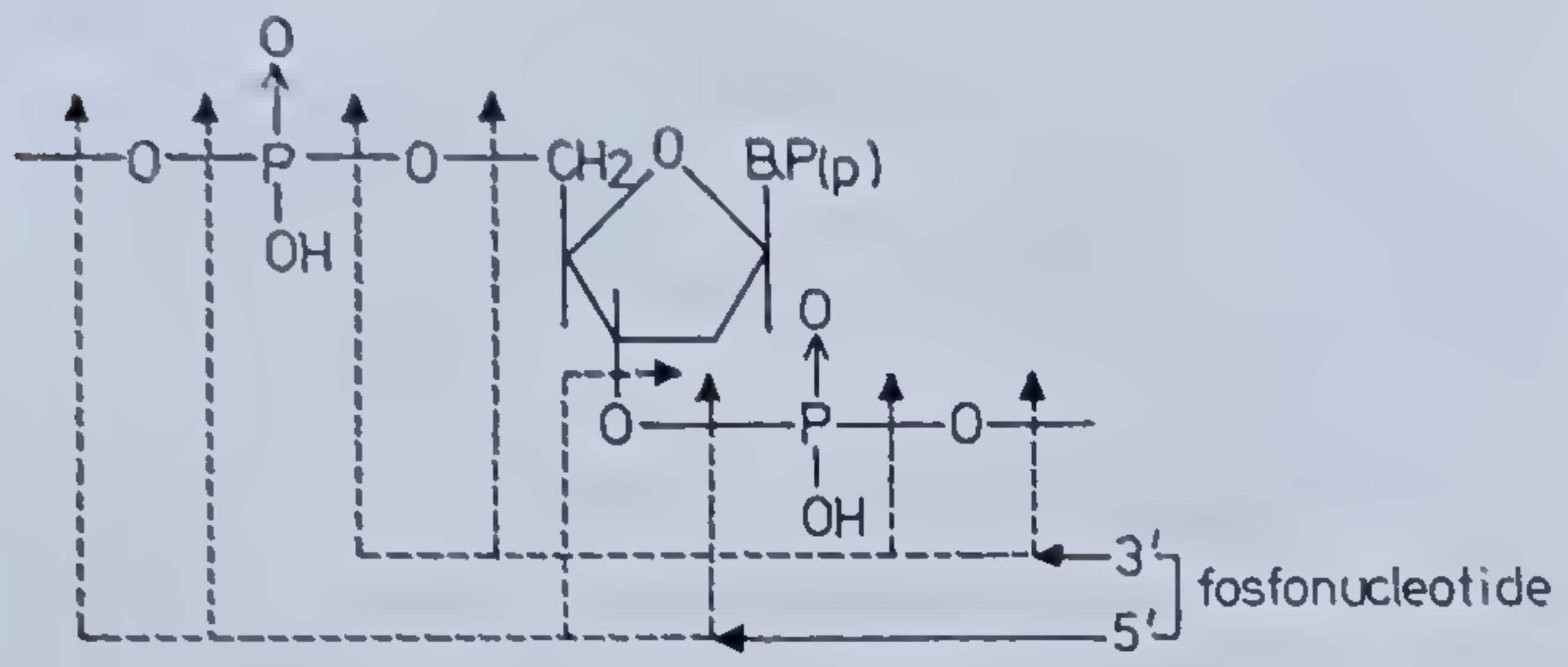
Acidul deoxicolic a jucat un rol important în sinteze parțiale de steroizi. Prima sinteză a cortizonei (Sarett, 1946—1948) a pornit de la acid deoxicolic izolat din bila de bovine. Acidul deoxicolic formează aducți (complecși de incluziune) cu o varietate de compuși organici. Pe această proprietate se bazează utilizarea sa în scindări de racemici.

**DEOXIRIBONUCLEAZĂ**, DN-ază (EC. 3.1.4), enzimă din categoria hidrolazelor, care scindează legătura fosfodiesterică 3′—5′ (legătura polinucleotidică) din macromolecula acidului deoxiribonucleic. Asupra apartenenței sale exclusive la grupul hidrolazelor, ar trebui făcută însă o anumită rezervă. Aceasta derivă din faptul că reacția de scindare a unei legături esterice, fie ea și enzimatică (se modifică numai cinetica nu și principiile fundamentale, chimice, ale procesului) este o reacție reversibilă, în echilibru cu procesul invers (formarea legăturii esterice). Procedînd conform principiilor generale ale cineticii chimice, dacă se adaugă în sistem cantitățile mari ale produșilor de reacție, respectiv deoxiribonucleotide în această reacție, se produce o inversare a sensului de reacție, procedeul devenind o sinteză de polinucleotid, adică de acid deoxiribonucleic. Este, prin urmare, logic, în această situație, să se ridice problema considerării drept o sintetază sau ligază, deoarece ea funcționează în acest fel prin inversarea circulației reactanților în situsul catalitic. De fapt această situație este generală și se ridică problema de principiu cum trebuiesc socotite asemenea enzime cu bivalențe funcționale metabolice, avînd în vedere faptul că din punct de vedere al structurii lor, aceste enzime nu exprimă o poziţie neechivocă. Nu este nici prima nici ultima dată cînd structura materială şi funcţiunea chimică imediată nu sînt suficiente pentru a defini caracterul biochimic, respectiv poziţia metabolică a unui compus ori catalizator, cum este situaţia în privinţa DN-azelor. Din această dilemă nu există decît o posibilitate corectă de ieşire, examinarea în fiecare caz a circumstanţelor metabolice caracteristice procesului catalizat. Se înţelege prin aceasta pe de o parte stabilirea corectă a cotelor de participare a factorilor cineticii şi termodinamicii implicaţi în proces, iar pe de altă parte stabilirea poziţiei procesului în contextul metabolic în care se desfăşoară (un proces putînd avea, de exemplu, în funcţie de plasarea lui, fie sens anabolic, fie sens catabolic). Cu alte cuvinte trebuie determinată sarcina metabolică a procesului, ce are de făcut în respectiva cale metabolică procesul, implicit enzima respectivă, altfel spus finalitatea metabolică. Unul şi acelaşi compus, acidul deoxiribonucleic, poate fi obiectul acţiunii unei fosfodiesteraze atît în procesul biosintezei, cît şi în procesul degradării sale. Din perspectiva celor spuse mai sus ar fi vorba de un tip comun de enzimă ce s-a dezvoltat dintr-o reactivitate primară comună ce a îmbrăţişat cele două sensuri : constructiv şi destructiv. Prima variantă, implicată în sinteza acidului deoxiribonucleic, a necesitat un complement informaţional, care să-i suplimenteze posibilităţile cu precizări amănunţite asupra structurii compusului sintetizat. În acest fel enzima, o polimerază, a devenit dependentă de produsul de reacţie printr-un situs de recunoaştere şi fixare a acestuia pe care îl foloseşte ca model, devenind DNA-dependentă şi fiind enzima replicării (funcţia autocatalitică a DNA). Termenul ,,autocatalitic'' are în această expresie sens de stereospecificitate, esenţa catalitică a fenomenului fiind în realitate de o natură ceva mai complicată însă nu implicată în felul în care este folosit termenul. Al doilea sens al procesului catalitic aplicabil moleculei de DNA, sensul degradării, corespunde la ceea ce se înţelege exact prin DN-ază. Hidrolazele manifestă o specificitate de substrat de mai multe feluri : a) referitor la o catenă deoxiribonucleotidică avînd o masă moleculară peste o anumită limită (fragmentele mici nefiind recunoscute ca substrat) : b) referitor la anumite secvenţe ale unei catene şi limitîndu-se la un singur punct din catena polimeră ; c) referitor la poziţia locului de atac, existînd în această privinţă posibilitatea unui atac marginal (exonuclează) sau interior (endonuclează) şi d) referitor la natura mono- sau bi-catenară a acidului deoxiribonucleic atacat. Implicarea tuturor acestor tipuri de specificitate, precum şi posibilităţile de coexistenţă a 2, 3 sau mai multe în cadrul abilităţilor catalitice ale unei singure enzime, determină existenţa unui număr foarte mare de asemenea enzime de degradare a moleculei de acid deoxiribonucleic. Degradarea parţială sau totală constituie de asemenea posibilităţi fiziologice cu semnificaţii precise şi cu roluri importante în diversele procese metabolice. Faţă de această multitudine de posibilităţi este necesar să se facă precizarea că în mod curent se înţelege prin DN-ază enzima care transformă o macromoleculă de acid deoxiribonucleic în nucleotide. Această transformare poate avea loc în mediul celular şi în mediul acelular, DN-azele fiind faţă de această situaţie intracelulare, cînd acţionează în limitele citoplasmei unei celule, şi respectiv extracelulare, cînd acţionează asupra unor molecule externe celulei. În primul caz este vorba de a scinda molecula care, în urma exercitării rolului enzimei, a ajuns la denaturări structurale care le fac incompatibile cu îndeplinirea acestui rol (altfel spus devin informatori falşi pe care celulele nu îi mai recunoaşte ca elemente proprii ale structurii sale). Evident se pune problema de a se elimina o asemenea moleculă devenită mobilă inutilă în sistemul celular. Totodată, asemenea molecule cumulează şi inconvenientul de a stoca nejustificat o mare cantitate de nucleotide, a căror sinteză reprezintă un consum enorm de materie şi energie. Scindarea pînă la nivelul unităţilor structurale elementare — nucleotidele — rezolvă ambele probleme (eliminarea moleculelor incompatibile cu sistemul informaţional celular şi recuperarea precursorilor preţioşi ai sintezei acizilor deoxiribonucleici). Existenţa acestor enzime se plasează sub un foarte sever control, cea mai mică eroare la nivelul funcţiunii de recunoaştere putînd avea consecinţe grave pentru existenţa întregului sistem celular (dezagregarea materialului nuclear propriu). Pentru asemenea enzime integrate ferm sistemului metabolic celular nu există posibilităţi fiziologice de părăsire a celulei, membrana celulară fiind impermeabilă pentru deversarea lor în mediu, unde toate specificităţile lor, inutile, ar fi neeconomice şi ar reprezenta o pierdere nejustificată de competenţă a celulei în mediu ambiant. În cazul enzimelor (DN-azelor) extracelulare scindarea macromoleculelor de acid deoxiribonucleic are două sensuri metabolice : a) un sens de apărare, celula tinzînd spre distrugerea neselectivă a oricărei molecule de acid deoxiribonucleic pentru a se asigura contra pătrunderii sale în citoplasma proprie, astfel încît să-şi aservească, în mod parazitar, mecanismul informaţional al acesteia. În categoria unor asemenea molecule se includ, de exemplu, adenoviruşii, agresori de temut ai celulelor ; b) un sens de asimilare, nutritiv, celula tinzînd spre achiziţia din mediu a materialului de construcţie a propriilor acizi deoxiribonucleici. În acest fel, prin scindarea acestor macromolecule şi absorbţia nucleotidelor formate, celula îşi menajează propriul aparat biosintetizant de un efort greu, putîndu-se concentra mai curînd asupra încorporării corecte a nucleotidelor în structurile polinucleotidice proprii. Indiferent de sensul în care acţionează o asemenea enzimă — apărare sau aprovizionare, — ea are o istorie relativ simplă, în sensul că este sintetizată ca orice enzimă, şi în general proteină, în celulă şi apoi eliminată în mediu. Pentru aceasta, în cazul acestor enzime, există o semiimpermeabilitate membranală, adică o permeabilitate spre exterior şi o impermeabilitate în sens invers (dezastrul ar fi iminent căci propriile structuri polideoxiribonucleotidice ar fi degradate rapid — liză nucleară). Totodată, aceste enzime au o anumită autonomie structurală de funcţionare, fiind sintetizate pentru o evoluţie în mediu acelular. Din acest motiv ele se caracterizează printr-o structură mai robustă (căci protecţia ambianţei celulare lipseşte, iar agresiunea mediului este mare), şi o independenţă informaţională, ele neputînd, o dată ejectate din celulă, să mai primească mesaje de coordonare a activităţii lor din partea acesteia. Se poate spune că ele au un statut de soldaţi de sacrificiu, după un război total contra oricăror structuri polideoxiribonucleotidice. Aceste enzime au, prin urmare, funcţiuni de protecţie şi funcţiuni digestive. Din această cauză prezenţa lor în lichidele acelulare din vecinătatea unor celule (de exemplu, de fungi) are semnificaţia unei măsuri de siguranţă, de eliminare în mediul extracelular a unei funcţiuni (digestivă), care scăpată de sub control ar avea consecinţe letale. Dacă la nivelele inferioare ale evoluţiei acest fenomen constituie o funcţiune celulară nediferenţiată (toate celulele unui miceliu, de exemplu, secretă DN-azele corespunzătoare), principiul digestiei extracelulare ajunge la organismele superioare să impună diferenţierea unor ţesuturi specializate care secretă asemenea enzime. Astfel, de exemplu, în cazul mamiferelor, pancreasul secretă o deoxiribonuclează foarte puternică, avînd un rol deosebit de important în privinţa digestiei materialelor alimentare. În cazul acestora se înţelege că există o acţiune concretă a respectivei DN-aze care acţionează în mod cooperativ cu enzimele proteazice şi, în general, litice (care distrug membranele celulare), astfel încît să se asigure procesului global al digestiei, viteze şi randamente dintre cele mai mari. Aceleaşi consideraţii sînt valabile şi pentru alte categorii de vieţuitoare, fungii prădători de nematode, plantele carnivore, în care procesele fiziologice decurg după acelaşi model fiziologic (global). Din punctul de vedere al produşilor de reacţie DN-azele pot fi de două feluri, după cum prin ruperea legăturii, fosfodiesterice, într-un sens sau altul, dau naştere la nucleotide care sînt fosforilate în poziţia 3′ sau 5′



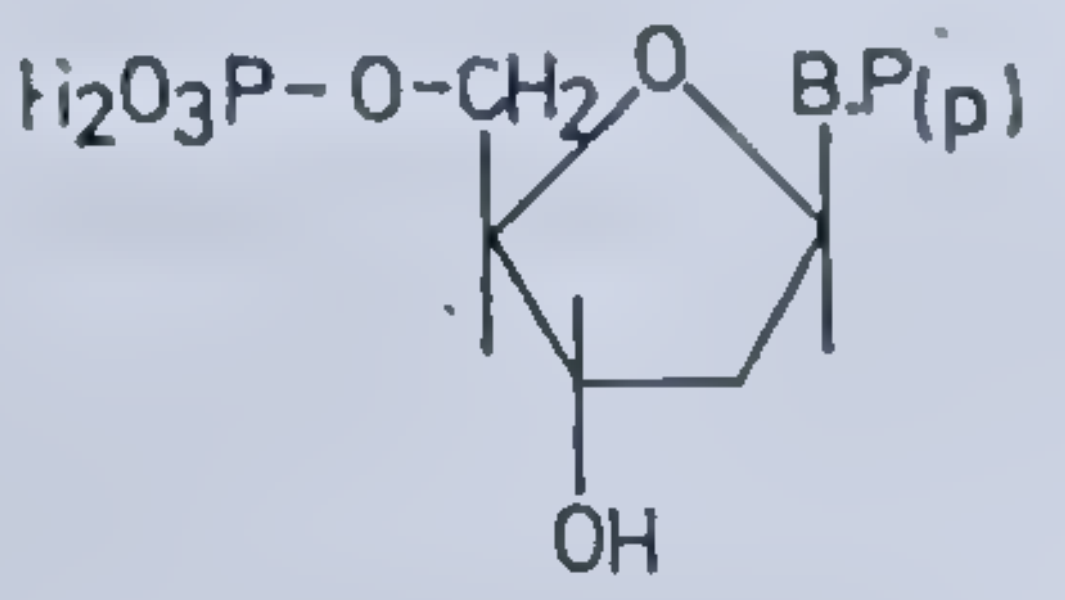


În aceste reprezentări s-a notat cu B. P (p) bază purinică (P) sau pirimidinică (p). Acestea apar prin scindarea hidrolitică a legăturii fosfodiesterice, conform schemei :

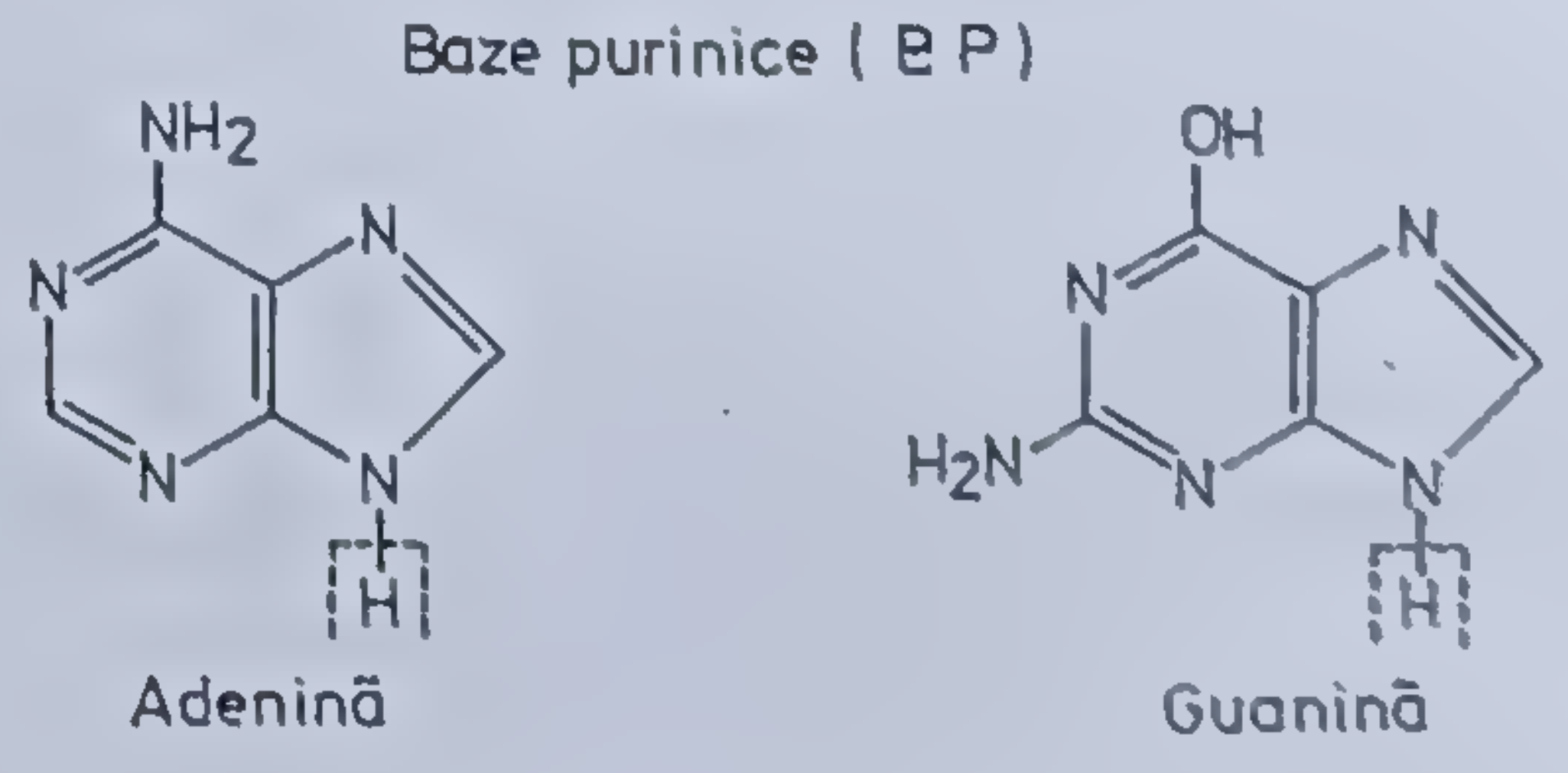


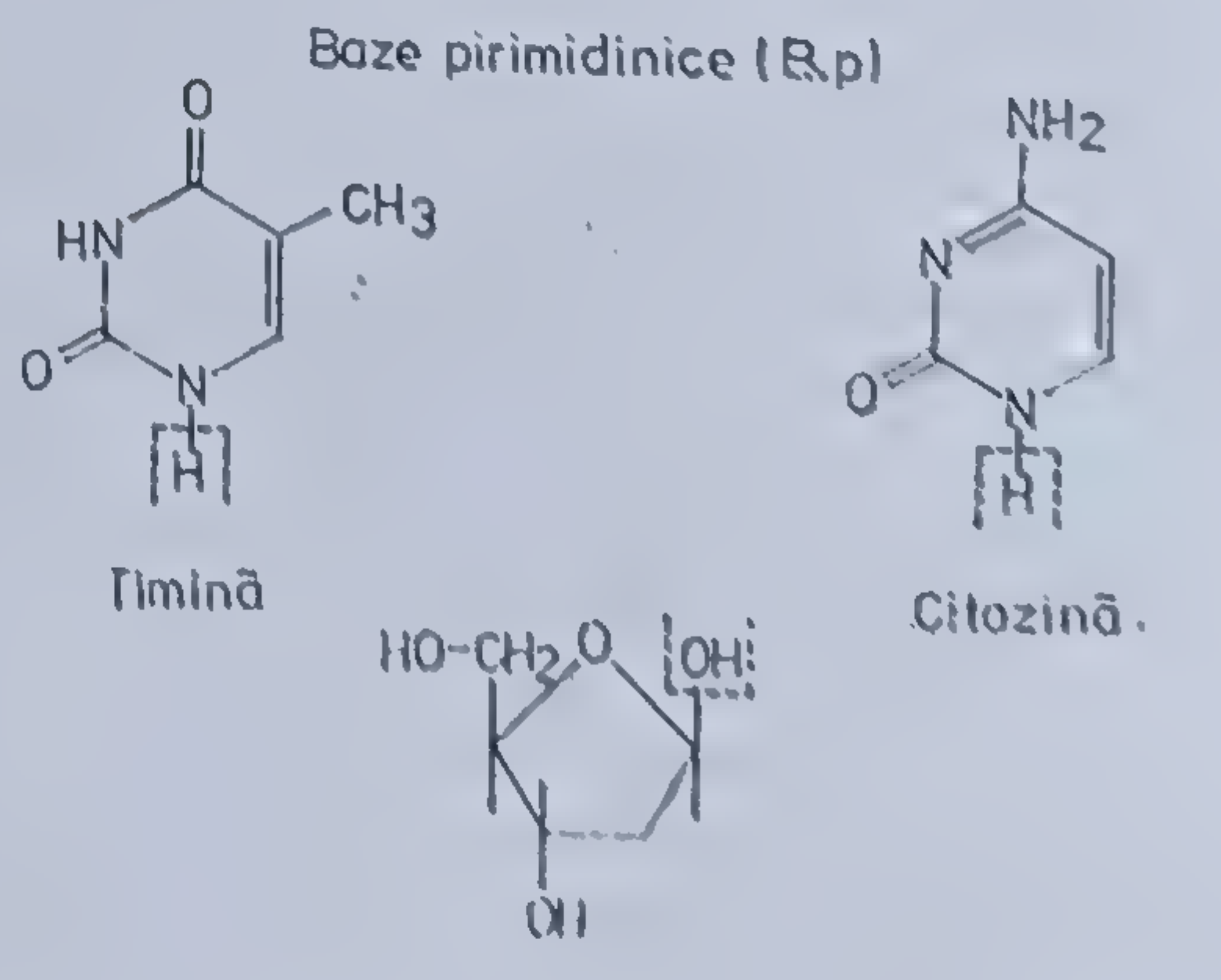
Spre deosebire de enzimele omoloage din metabolismul acizilor ribonucleici, ribonucleazele, în cazul cărora scindarea decurge printr-un intermediar fosfodiester ciclic 2′—3′ (posibil datorită existenţei şi vecinătăţii a două grupe hidroxil în aceste poziţii şi avînd o dispoziţie în *cis*), în cazul DN-azelor un asemenea mecanism este exclus prin definiţie, structura 2-deoxi-D-ribozei anulînd această posibilitate. Tot din consideraţii de ordin steric este exclusă ca improbabilă, formarea în această reacţie a unui intermediar fosfodiesteric ciclic 3′—5′ deşi un asemenea compus este cunoscut şi are un rol deosebit de important în numeroase situaţii fiziologice. Acest nucleotid ciclic (de fapt biciclic) numit AMP-ciclic (notat şi c-AMP) este un factor foarte important de reglare umorală. De asemenea, trebuie reţinut faptul că oricît de activă ar fi o DN-ază ea nu poate depăşi activitatea unei ribonucleaze, caracterul mult mai complex al structurii moleculei de acid deoxiribonucleic opunîndu-se eficient realizării unor viteze de reacţie foarte mari. Acest fapt explică pentru ce, în cursul obţinerii aşa-ziselor proteine monocelulare (SCP-single cell proteins) degradarea acizilor nucleici globali decurge relativ rapid pînă la o anumită limită — scindarea acizilor ribonucleici—, după care progresează cu multă greutate (degradarea acizilor deoxiribonucleici). Acest proces explicabil prin complexitatea structurală diferită a celor două tipuri de acizi nucleici decurge analog, atît în mod enzimatic, cît şi neenzimatic. DN-azele fac parte dintre enzimele cele mai interesante, mecanismul lor de acţiune fiind deosebit de complex şi necesitînd şi alţi participanţi (de exemplu cofactori). Aceştia sînt uneori deosebit de simpli — cationi ai metalelor tranziţionale—, dar alteori mult mai complicaţi, şi în general, destul de greu de identificat. Totuşi, faţă de enzimele antagonice, de biosinteză a moleculei de acid deoxiribonucleic, DN-azele au un mecanism de acţiune mult mai simplu şi implicit mai uşor de urmărit. În fine, este deosebit de important de precizat faptul că în funcţie de originea lor, DN-azele diferă mult între ele, chiar dacă în principiu realizează acelaşi proces — degradarea macromoleculei acizilor deoxiribonucleici. Acest fapt se traduce în termenii specificităţii de specie, dar trebuie reţinut că în unele situaţii există chiar specificităţi foarte ridicate de *organ* sau de *ţesut*. Implicate în numeroase procese ale fiziologiei celulare, DN-azele deţin un rol foarte important în metabolismul acizilor nucleici. Anumite preparate şi-au găsit aplicaţii nu numai ca reactivi în studiul diverselor procese metabolice *in vitro*, dar, de asemenea, în anumite domenii practice, cum ar fi sterilizarea unor organisme sau părţi de organisme aflate sub agresiune virală, prin degradarea acizilor deoxiribonucleici constituenţi ai acestora. De asemenea, deosebit de importantă este folosirea acestor enzime la prepararea deoxiribonucleotidelor din acizi nucleici de diverse provenienţe.

**DEOXIRIBONUCLEICI, ACIZI ~ (DNA),** compuşi macromoleculari cu structură polideoxiribonucleotidică avînd funcţiunea păstrării transmiterii şi îmbunătăţirii mesajului genetic. DNA este purtătorul material al eredităţii, manifestările sale fiind asociate existenţei şi evoluţiei moleculelor de DNA. Din punct de vedere compoziţional DNA este format, ca toţi acizii nucleici, dintr-un număr (în general, foarte mare) de nucleotide unite prin legături fosfodiesterice în sensul 5′—3′ al structurii nucleotidice. Spre deosebire de alţi acizi nucleici, acizii deoxiribonucleici se caracterizează prin anumite elemente ale structurii nucleotidice şi prin altele de structură polinucleotidică. În privinţa structurii nucleotidice DNA este format numai din deoxiribonucleotide adică nucleotide ale 2-deoxi-D-ribozei avînd următoarea structură :

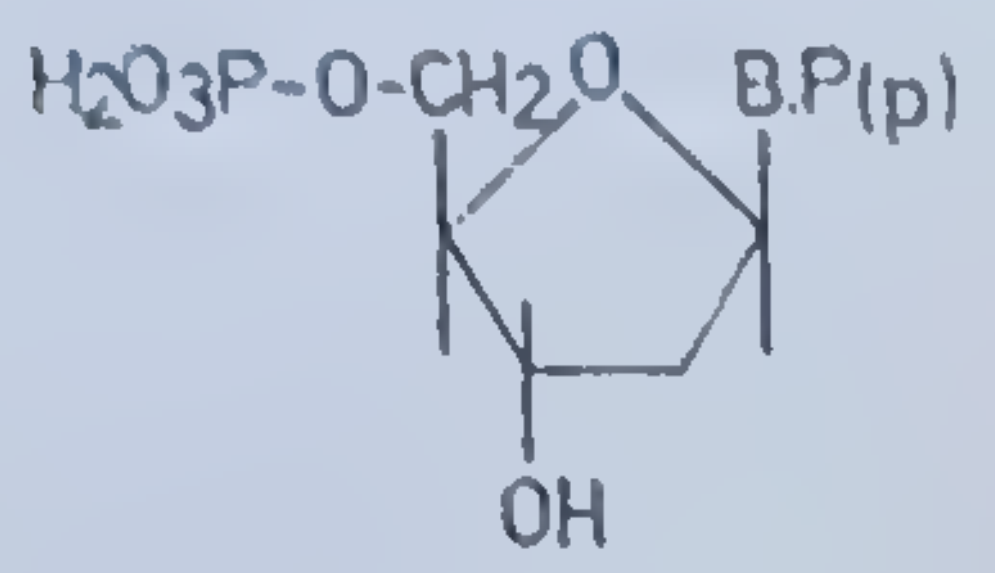


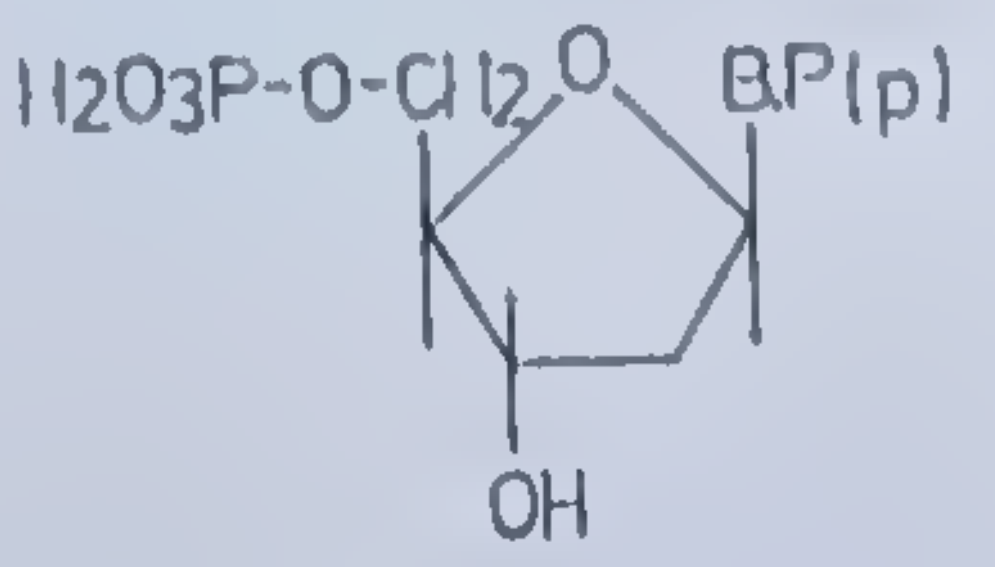
în care prin B.P (p) se înţelege o bază purinică (P) sau pirimidinică (p). Bazele se leagă, după cum se observă în formulă, printr-o legătură glicozidică. Aceasta se formează prin eliminarea atomului de H din poziţia 3 a bazelor pirimidinice şi 9 a bazelor purinice cu gruparea OH din poziţia 1 (în nucleozide şi nucleotide), a 2 deoxi-D-ribozei (oxidril glicozidic). DNA manifestă o specificitate structurală atît în privinţa componenţei glucidice, cît şi a celor 4 baze azotate :



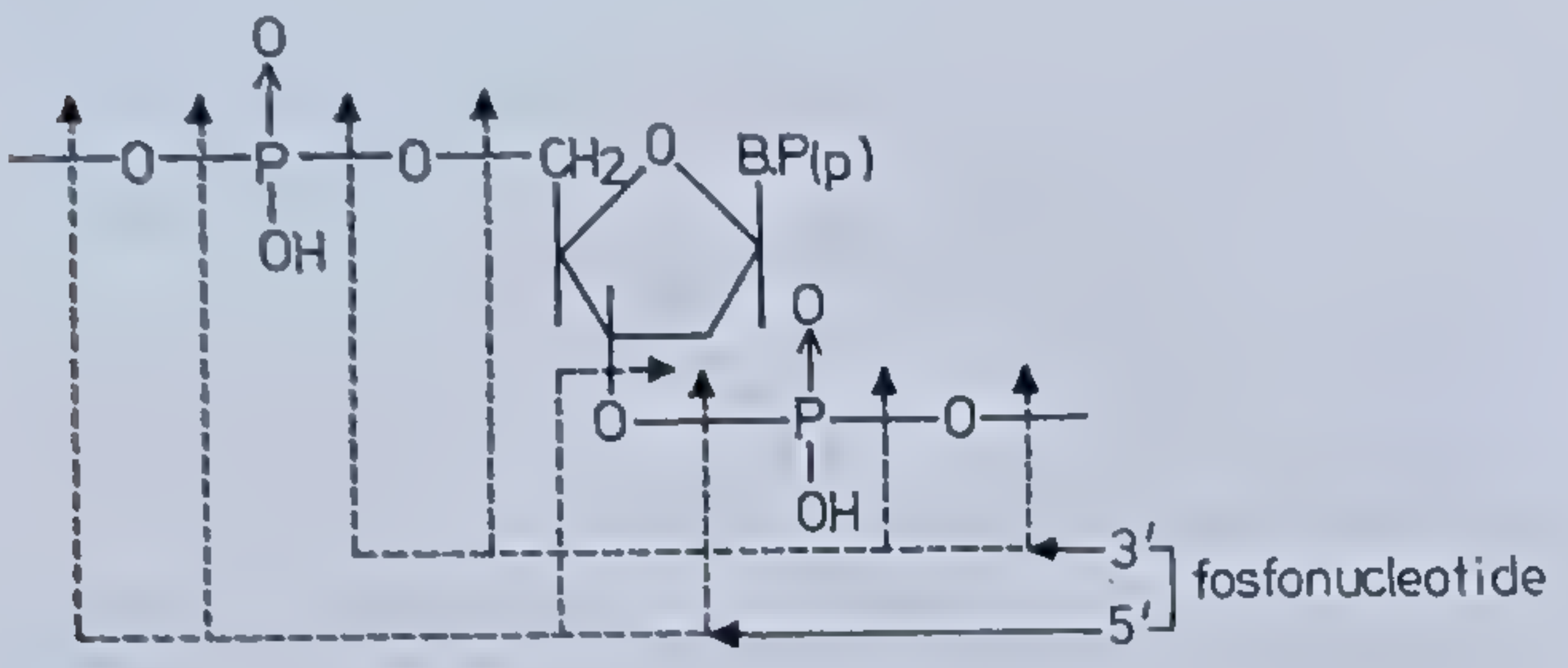


Legarea acestor structuri glucidice nu se mai poate face glicozidic, aşa cum se întîmplă în polizaharide, întrucît legătura glicozidică a fost consumată la fixarea bazei (purinică sau pirimidinică), astfel încît în acizii nucleici legătura este fosfodiesterică. Aceasta înseamnă că derivatul glicozilat al bazei purinice sau pirimidinice, adică nucleozidul, va fi fosforilat formîndu-se un compus mult mai reactiv, nucleotidul. În principiu, nucleotidele pot fi de două feluri : 3′ şi 5′ nucleofosfodiesterice, într-un sens sau altul, dau naştere la nucleotide care sînt fosforilate în poziţia 3′ sau 5′



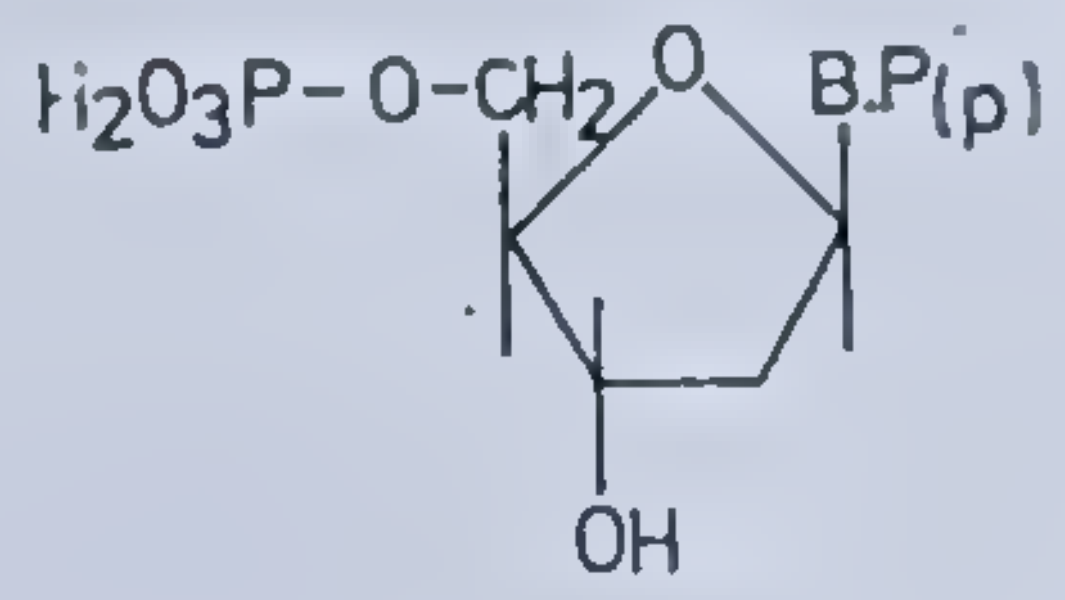


În aceste reprezentări s-a notat cu B. P (p) bază purinică (P) sau pirimidinică (p). Acestea apar prin scindarea hidrolitică a legăturii fosfodiesterice, conform schemei :

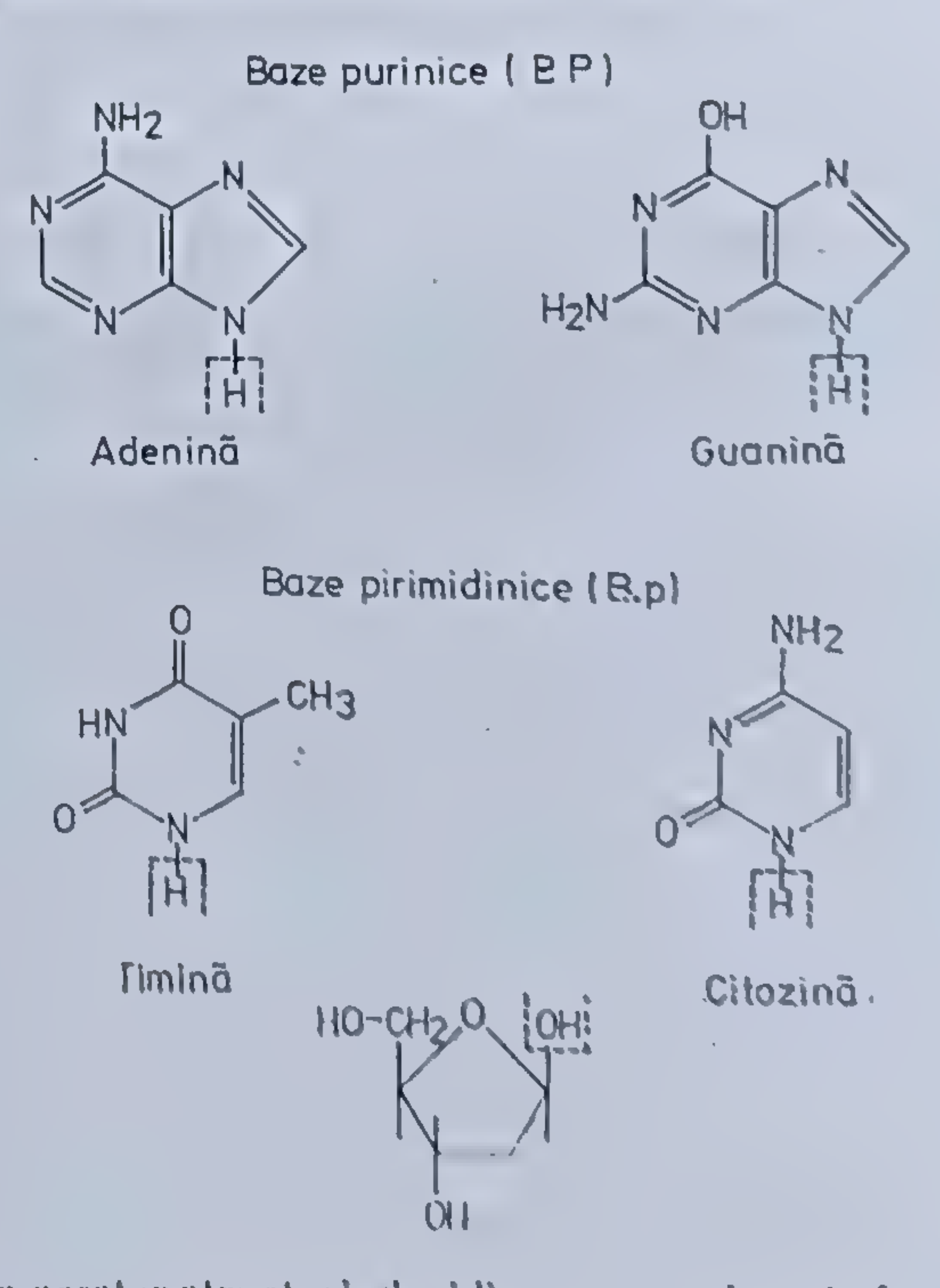


Spre deosebire de enzimele omoloage din metabolismul acizilor ribonucleici, ribonucleazele, în cazul cărora scindarea decurge printr-un intermediar fosfodiester ciclic 2′—3′ (posibil datorită existenţei şi vecinătăţii a două grupe hidroxil în aceste poziţii şi avînd o dispoziţie în *cis*), în cazul DN-azelor un asemenea mecanism este exclus prin definiţie, structura 2-deoxi-ᴅ-ribozei anulînd această posibilitate. Tot din consideraţii de ordin steric este exclusă ca improbabilă, formarea în această reacţie a unui intermediar fosfodiesteric ciclic 3′—5′ deşi un asemenea compus este cunoscut şi are un rol deosebit de important în numeroase situaţii fiziologice. Acest nucleotid ciclic (de fapt biciclic) numit AMP-ciclic (notat şi c-AMP) este un factor foarte important de reglare umorală. De asemenea, trebuie reţinut faptul că oricît de activă ar fi o DN-ază ea nu poate depăşi activitatea unei ribonucleaze, caracterul mult mai complex al structurii moleculei de acid deoxiribonucleic opunîndu-se eficient realizării unor viteze de reacţie foarte mari. Acest fapt explică pentru ce, în cursul obţinerii aşa-ziselor proteine monocelulare (SCP-single cell proteins) degradarea acizilor nucleici globali decurge relativ rapid pînă la o anumită limită — scindarea acizilor ribonucleici—, după care progresează cu multă greutate (degradarea acizilor deoxiribonucleici). Acest proces explicabil prin complexitatea structurală diferită a celor două tipuri de acizi nucleici decurge analog, atît în mod enzimatic, cît şi neenzimatic. DN-azele fac parte dintre enzimele cele mai interesante, mecanismul lor de acţiune fiind deosebit de complex şi necesitînd şi alţi participanţi (de exemplu cofactori). Aceştia sînt uneori deosebit de simpli — cationi ai metalelor tranziţionale—, dar alteori mult mai complicaţi, şi în general, destul de greu de identificat. Totuşi, faţă de enzimele antagonice, de biosinteză a moleculei de acid deoxiribonucleic, DN-azele au un mecanism de acţiune mult mai simplu şi implicit mai uşor de urmărit. În fine, este deosebit de important de precizat faptul că în funcţie de originea lor, DN-azele diferă mult între ele, chiar dacă în principiu realizează acelaşi proces — degradarea macromoleculei acizilor deoxiribonucleici. Acest fapt se traduce în termenii specificităţii de specie, dar trebuie reţinut că în unele situaţii există chiar specificităţi foarte ridicate de organ sau de ţesut. Implicate în numeroase procese ale fiziologiei celulare, DN-azele deţin un rol foarte important în metabolismul acizilor nucleici. Anumite preparate şi-au găsit aplicaţii nu numai ca reactivi în studiul diverselor procese metabolice *in vitro*, dar, de asemenea, în anumite domenii practice, cum ar fi sterilizarea unor organisme sau părţi de organisme aflate sub agresiune virală, prin degradarea acizilor deoxiribonucleici constituenţi ai acestora. De asemenea, deosebit de importantă este folosirea acestor enzime la prepararea deoxiribonucleotidelor din acizi nucleici de diverse provenienţe.

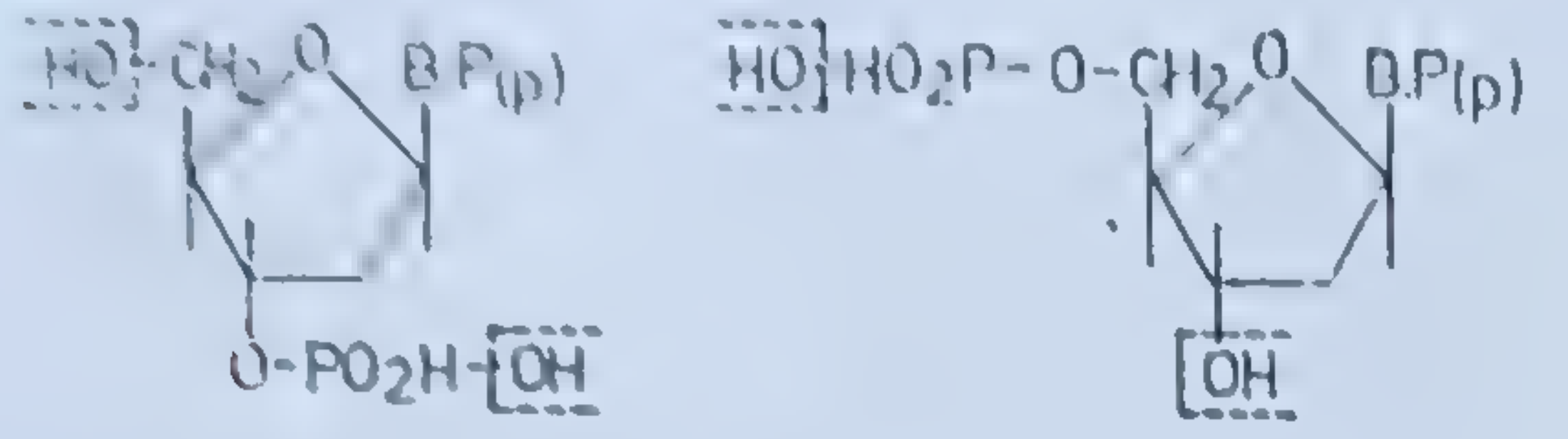
**DEOXIRIBONUCLEICI, ACIZI ~ (DNA),** compuşi macromoleculari cu structură polideoxiribonucleotidică avînd funcţiunea păstrării transmiterii şi îmbunătăţirii mesajului genetic. DNA este purtătorul material al eredităţii, manifestările sale fiind asociate existenţei şi evoluţiei moleculelor de DNA. Din punct de vedere compoziţional DNA este format, ca toţi acizii nucleici, dintr-un număr (în general, foarte mare) de nucleotide unite prin legături fosfodiesterice în sensul 5′—3′ al structurii nucleotidice. Spre deosebire de alţi acizi nucleici, acizii deoxiribonucleici se caracterizează prin anumite elemente ale structurii nucleotidice şi prin altele de structură polinucleotidică. În privinţa structurii nucleotidice DNA este format numai din deoxiribonucleotide adică nucleotide ale 2-deoxi-ᴅ-ribozei avînd următoarea structură :



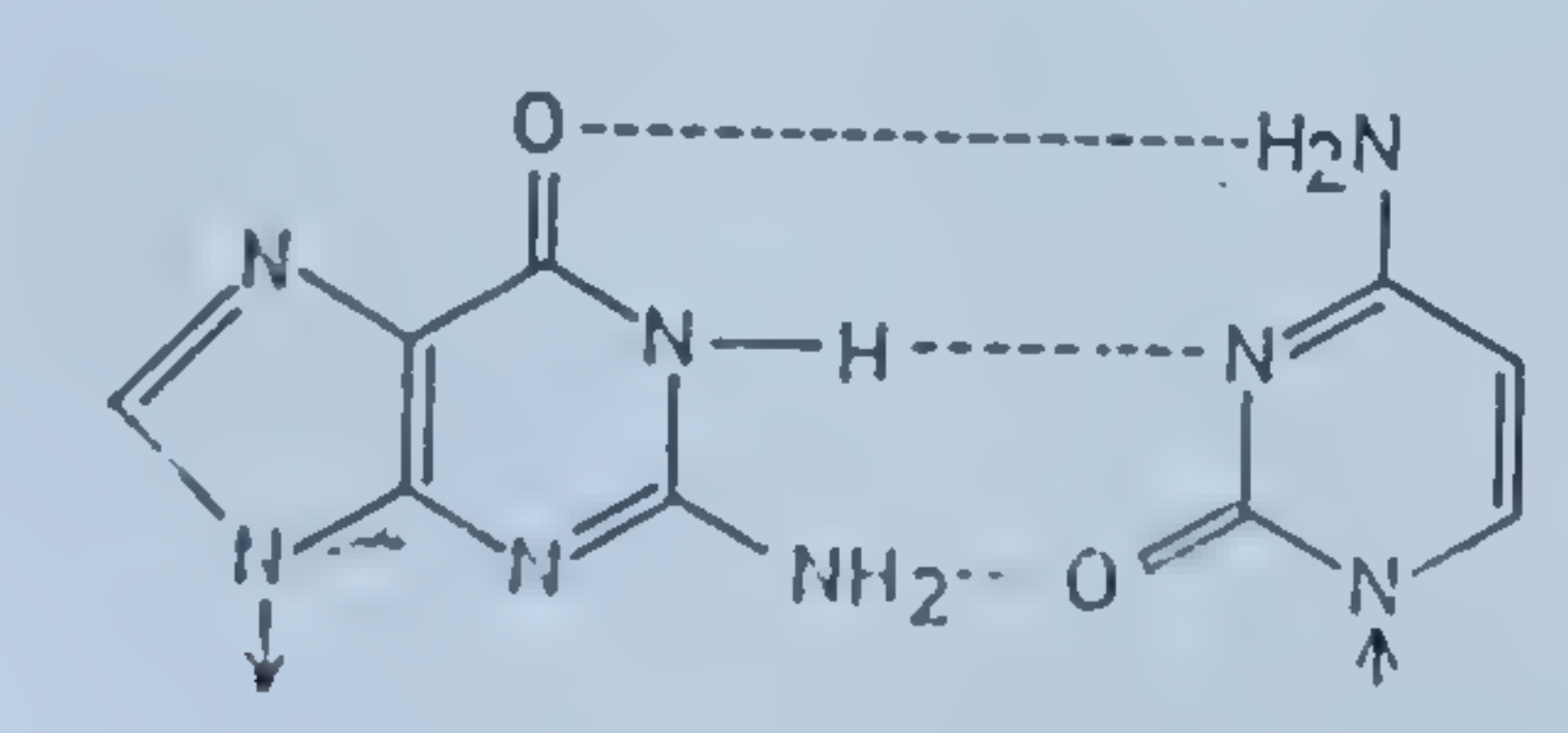
în care prin B.P (p) se înţelege o bază purinică (P) sau pirimidinică (p). Bazele se leagă, după cum se observă în formulă, printr-o legătură glicozidică. Aceasta se formează prin eliminarea atomului de H din poziţia 3 a bazelor pirimidinice şi 9 a bazelor purinice cu gruparea OH din poziţia 1 (în nucleozide şi nucleotide), a 2 deoxi-ᴅ-ribozei (oxidril glicozidic). DNA manifestă o specificitate structurală atît în privinţa componenţei glucidice, cît şi a celor 4 baze azotate :



Legarea acestor structuri glucidice nu se mai poate face glicozidic, aşa cum se întîmplă în polizaharide, întrucît legătura glicozidică a fost consumată la fixarea bazei (purinică sau pirimidinică), astfel încît în acizii nucleici legătura este fosfodiesterică. Aceasta înseamnă că derivatul glicozilat al bazei purinice sau pirimidinice, adică nucleozidul, va fi fosforilat formîndu-se un compus mult mai reactiv, nucleotidul. În principiu, nucleotidele pot fi de două feluri : 3′ şi 5′ nucleotide, după cum radicalul fosforil ($-OPO_3H_2$) se atașează poziției 3′ sau 5′ din molecula nucleozidului:



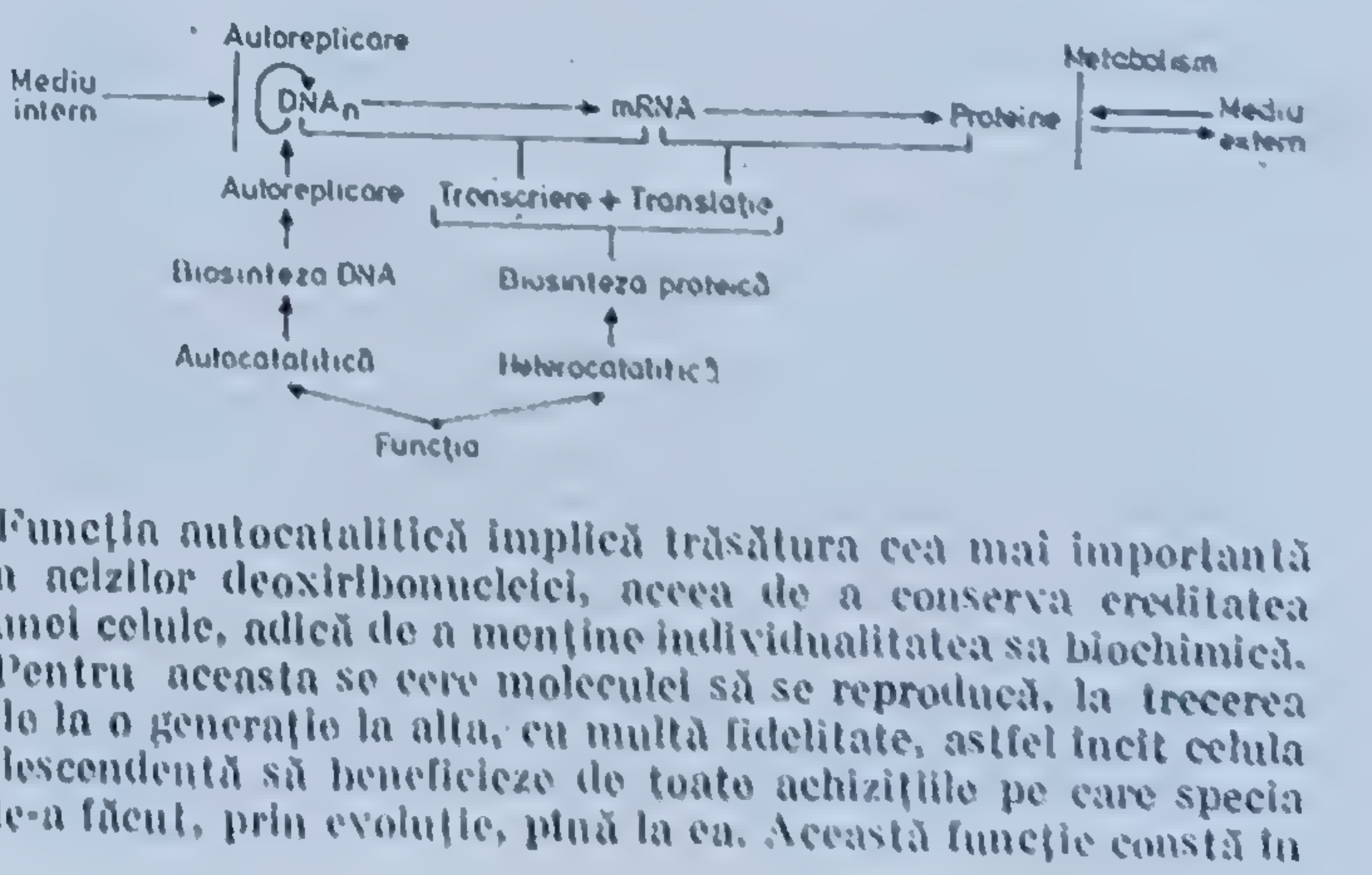
Eliminarea unui mol de apă între radicalul fosforic al unei molecule și grupa OH a unei alte molecule creează între cele două molecule o legătură fosfodiesterică (compusul este un diester al acidului fosforic), cunoscută ca legătura polinucleotidică (omoloagă legăturii polipeptidice). DNA sint compuși cu caracter puternic acid fiind, totodată, și schimbători de ioni. Acest tip de structură, prin care un nucleotid urmează altuia determinînd pozițiile reciproce ale bazelor purinice (B. P) sau pirimidinice (B. p), secvențializîndu-le, constituie structura gradul I a acizilor nucleici și are o importanță fundamentală pentru toate viețuitoarele, pentru că la acest nivel, datorită acestei structuri DNA realizează funcțiunea sa fundamentală, aceea de codificator al structurilor proteice. Procesul stabilirii legăturilor fosfodiesterice nu ridică, din punct de vedere al mecanismului catalitic, probleme deosebite (și în nici un caz de nedepășit). Aspectul cu adevărat interesant al acestui proces constă în faptul că respectiva sintetază, denumită DNA-polimerază (de fapt foarte precis heteropolimerază datorită naturii relativ variabile a monomerului: 4 comonomeri), manifestă o dependență strictă față de produsul de reacție fără de care nu poate funcționa. Acesta îndeplinește funcțiunea de cofactor determinînd secvențializarea caracteristică a nucleotidelor supuse acțiunii acestor enzime. Se vorbește deci, în acest caz, de sinteza DNA de către DNA polimeraza — DNA dependentă (DNA avînd un rol de matrice sau matrix). Acestei sinteze îi este caracteristică, chiar și prin mecanism, realizarea concomitentă a unei structuri binare, de ordinul II, bicomplementare, care constă în formarea unei asociații bicatenare de două macromolecule paralele de DNA, dar orientate în sensuri contrare (structură bicatenară antiparalelă), adică una în sens 3′—5′, iar alta din contră în sens 5′—3′. Acest lucru se realizează prin fenomenul complementarismului bazelor prin legături de hidrogen între B. P și B.p. Există astfel asocierea adeninei cu timina prin 2 legături de hidrogen și a guaninei cu citozina prin 3 legături de hidrogen. Astfel, se realizează structura de ordinul II sau bicomplementară. În privința complementarismului bazelor este remarcabil faptul că în DNA, ca și în RNA, există o pereche de baze (guanina-citozina) în care există un adevărat complementarism al legăturilor de hidrogen prin intermediul funcțiunilor ($CO-NH_2$; $NH_2CO$), nucleului revenindu-i legături de hidrogen în consecință.



Acestei structuri, de ordinul II, îi urmează o alta tot atît de caracteristică, derivată din torsionarea acestui DNA bifilar în jurul axei proprii cu formarea unei structuri spiralate (duplex) întocmai ca în cazul proteinelor. Acest duplex este caracterizat prin constante cristalografice caracteristice (cum ar fi existența unei perioade de identitate 3,4 Å) și constituie structura de gradul sau ordinul III. În cadrul acestei structuri bazele purinice (B. P) sau pirimidinice (B.p) se dispun unele deasupra altora formînd adevărate fișicuri (care evident admit interacțiuni între orbitalii π inferiori ai unei baze din planul superior cu orbitalii π superiori ai unei baze din planul inferior), în timp ce la exterior se dispun planurile pentozice mult mai hidrofile (decît miezul hidrofob purino-pirimidinic strîns asociat prin forțe Van der Waals). Cele mai exterioare componente ale acestui helix sînt resturile fosforice; ele sînt totodată și cele mai hidrofile componente ale acestui edificiu bimacromolecular care, datorită lor, se prezintă ca un compus cu o aciditate foarte ridicată. Aceasta determină cel de al IV-lea grad de structură prin asocierea cu grupele aminice, guanidinice sau imidazolice ale unor proteine puternic bazice (numite histone). Această asociere nucleoproteică este o formă mai evoluată a uneia fosfomagneziene — fosfocalcice, avînd ca scop protecția acizilor nucleici contra evenimentelor citoplasmatice inoportune de dezagregare a structurilor acizilor nucleici (unii acizi nucleici — r-RNA — mai păstrează și azi ca mod caracteristic de asociere legarea prin $Mg^{2+}$). Expuse în mod succint în acest fel structurile moleculelor de DNA tind să răspundă unor funcții care fac din ele adevărate programe ale evoluției celulelor. Pentru aceasta acizii deoxiribonucleici trebuie să controleze în cadrul unui anumit sistem sinteza celor mai caracteristici compuși ai materiei vii — proteinele. Acest sistem sau aparat, aparatul genetic, s-a dezvoltat în mod paralel cu sistemele vii, în prezent existînd încă unele trepte în care se pot recunoaște treptele evoluției sale (cu toate că una dintre caracteristicile sale cele mai importante este unitatea). Mecanismele funcționării aparatului genetic ridică încă numeroase probleme, cunoașterea lor nefiind încă elucidată. Totuși, principalele sale caracteristici, direcțiile evoluției sale sînt astăzi destul de limpezi pentru a orienta viitoarele eforturi de cercetare. Există un anumit limbaj comun care admite unele nuanțe dialectale (procariote, eucariote, viruși etc.). Unele principii generale s-au stabilit definitiv în direcția controlului acizilor deoxiribonucleici asupra biosintezei proteice. Astfel, există principiul universal cunoscut ca dogmă centrală a geneticii conform căruia circulația informației ereditare în sistemele vii urmează schema generală:

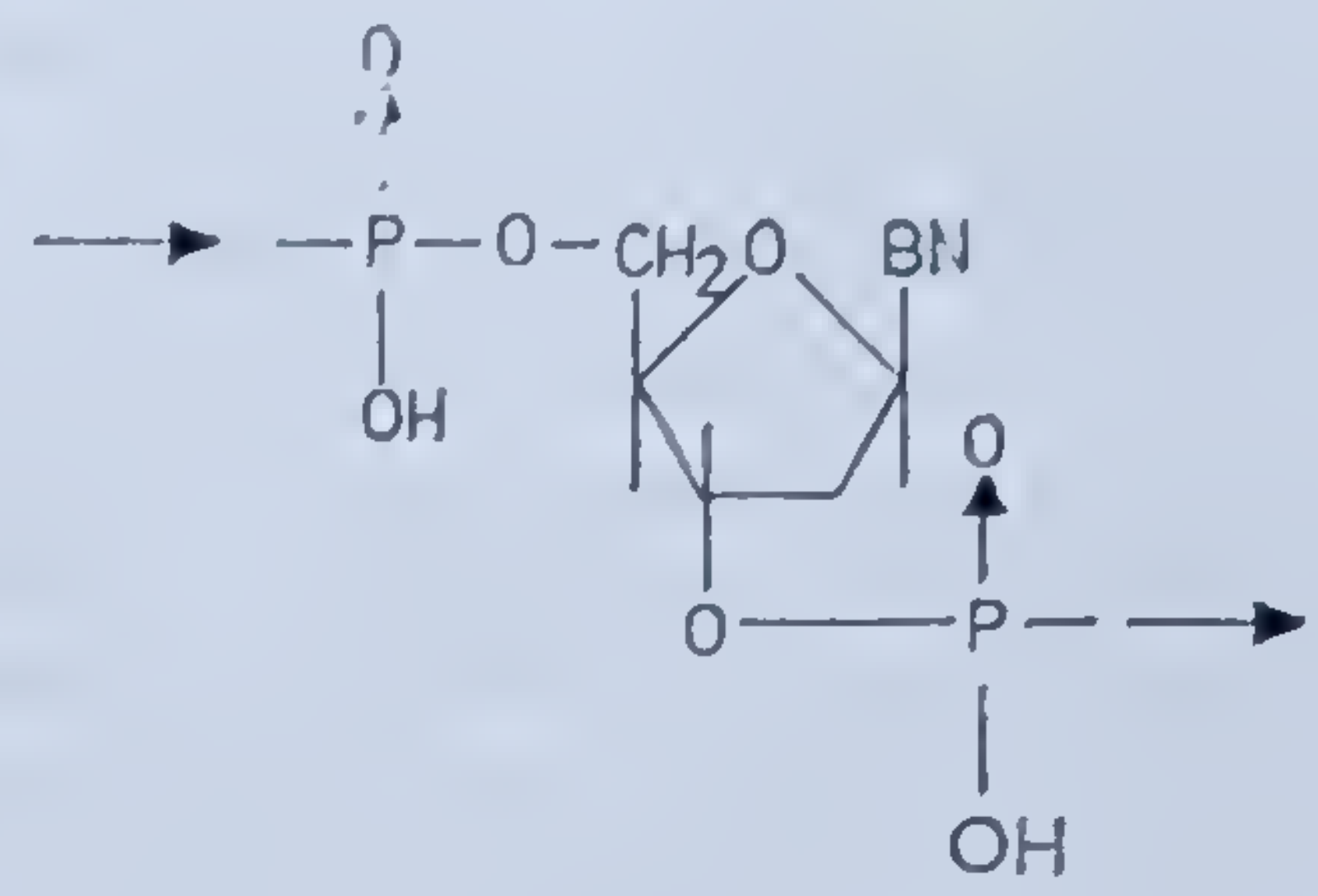
$$DNA_n \longrightarrow mRNA \longrightarrow Proteine$$

Se cunosc și unele posibilități „nedogmatice" derivate din menținerea unor mecanisme mai vechi sau din practicarea, în urma unor fenomene evolutive, a altor tipuri de mecanisme ale sintezei proteice. Acestea nu anulează generalitatea principiului, din contră îl stabilesc mai bine, precizînd etapele edificării sale și limitele între care s-a desfășurat evoluția sa. Indiferent care vor fi însă mecanismele folosite pentru realizarea lor, funcțiile majore ale acizilor deoxiribonucleici rămîn două: a) de păstrare (transmitere de la o celulă la alta în descendență) sau funcție autocatalitică și b) de conversie a informației în structuri materiale, proteice, sau funcție heterocatalitică. Relațiile acestor funcții fundamentale cu circulația informației, tipul de molecule implicate și mediu se regăsesc în schema:



Funcția autocatalitică implică trăsătura cea mai importantă a acizilor deoxiribonucleici, aceea de a conserva ereditatea unei celule, adică de a menține individualitatea sa biochimică. Pentru aceasta se cere moleculei să se reproducă, la trecerea de la o generație la alta, cu multă fidelitate, astfel încît celula descendentă să beneficieze de toate achizițiile pe care specia le-a făcut, prin evoluție, pînă la ea. Această funcție constă în autoreplierea semiconservativă a macromoleculelor de acid deoxiribonucleic. Acest fenomen reprezintă evenimentul central al diviziunii celulare şi defineşte apariţia, naşterea, unei noi entităţi vii — celula. Fenomenul are o determinare fiziologică dintre cele mai complexe, fiind foarte greu în prezent să se spună cu exactitate prin ce mecanism se declanşează el. În general, se admite că o celulă aflată în condiţii optime de viaţă îşi sporeşte masa celulară (citoplasma) printr-o prevalenţă a fenomenelor de asimilaţie asupra celor de dezasimilaţie, ajungînd la o asemenea dezvoltare încît competenţele de coordonare ale nucleului sînt depăşite. Acest fapt antrenează iniţierea procesului de biosinteză a precursorilor biochimici ai materialului genetic, ceea ce, în final, determină formarea unei noi cantităţi de acid deoxiribonucleic ce va lua în subordonare excesul de citoplasmă, în acest fel apărînd o nouă celulă. Această situaţie reprezintă numai un aspect al fenomenului deoarece autoreplicarea poate avea, şi în majoritatea situaţiilor aşa se întîmplă, drept cauză un fenomen pozitiv de expansiune metabolică a celulei. Acelaşi rezultat este atins însă şi în cazul în care se manifestă celălalt aspect care determină multiplicarea materialului genetic. În condiţii nefavorabile, anticipînd pericolul dispariţiei sale printr-un proces dezechilibrat de dezasimilaţie care tinde să epuizeze celula, aceasta, atunci cînd dezasimilaţia devine predominantă, peste o anumită limită asupra asimilaţiei, încetează lupta cu mediul. Ea îşi concentrează tot efortul spre transformarea, cu ultimele forţe, a materiei proprii în material nuclear, încît să se mărească şansele de supravieţuire ale speciei prin existenţa unui număr cît mai mare de celule descendente după scăderea valorii presiunii factorilor de mediu care tind să elimine celula. Cu alte cuvinte peste şi sub anumite valori ale raportului asimilaţie/dezasimilaţie se declanşează mecanismele care determină manifestarea funcţiei autocatalitice. Aceasta constă în dublarea cantităţii de acid deoxiribonucleic şi se realizează enzimatic. Enzima implicată în proces este DNA-polimeraza, DNA-dependentă. Ea determină legarea nucleotidelor complementare aşezate corespunzător în lungul unui fir de DNA şi fixate la nucleotidele acestuia în mod complementar prin legături de hidrogen şi deci secvenţial. După cum se vede funcţionarea sa necesită existenţa unei molecule de DNA ca model (ea fiind deci DNA—dependentă). Acesta trebuie să manifeste în proces numai structură de ordinul I, asocierea complementară a nucleotidelor nefiind posibilă în alte condiţii şi, de asemenea, nici formarea legăturilor secvenţiale dintre ele. În cursul acestui proces unei catene originare i se sintetizează o parteneră nouă. Procesul decurge identic pentru cealaltă catenă iniţială, astfel încît la terminarea sa cantitatea de acid deoxiribonucleic s-a dublat. Datorită felului în care a avut loc procesul, prin copiere, fiecare structură bicatenară formată va conţine o catenă veche (de la celula mamă) şi o catenă nouă (sintetizată după modelul celei vechi). Deoarece s-a menţinut (conservat) numai una din catenele primare procesul se numeşte semiconservativ. El este semiconservativ faţă de materie (şi numai în sensul vîrstei materiei căci calitatea şi cantitatea acesteia se conservă integral), nu şi faţă de informaţie (aceasta este conservată în totalitate în formă clasică, cea de a doua catenă este o ediţie „non varietur" a primeia). Acest proces are loc în mediul celular aflat sub control nuclear. În acest mediu coexistă medii şi tendinţe: a) mediul celular (biomediu) care este precumpănitor majoritar şi îşi exercită controlul asupra tuturor proceselor; b) mediul ambiant, inanimat, ce scapă controlului celular şi se insinuează printre structurile vii sub formă de insule, pori, în care fenomenele continuă să se desfăşoare nemetabolic. Acest mediu extern, această prelungire a mediului extern poate uneori influenţa procesele nucleare implicit replicarea DNA. Această situaţie constituie explicaţia unor copieri inacurate şi determină apariţia unor variante de sinteză. Cînd presiunea mediului exterior devine prea mare, procesul este blocat şi funcţia autocatalitică nu se manifestă. În privinţa locului său de desfăşurare, funcţia autocatalitică este un proces nuclear. Funcţia heterocatalitică exprimă poziţia de organ de control a acidului deoxiribonucleic faţă de întreaga viaţă celulară. Ea constă de fapt din biosinteza proteică şi presupune două etape mai importante: a) transcrierea, adică o copiere a informaţiei ereditare din molecula de acid deoxiribonucleic nuclear sub forma sintezei unui acid nucleic compatibil cu sistemul citoplasmatic: acidul ribonucleic mesager (cel care preia mesajul genetic) şi b) translaţia, adică sinteza după modelul acidului ribonucleic mesager, la nivelul ribozomilor, a însăşi proteinei. După cum se observă, circulaţia informaţiei (mesajului genetic) se face în sens centrifug (de la nucleu spre periferie). Proteina, prin intermediul proceselor metabolice, este angajată într-un schimb permanent (şi în ambele sensuri) de energie şi materie cu mediu. Informaţia structurală încorporată în ea face din proteină un hegemon al desfăşurării proceselor din mediu şi, totodată, un model propus de mediu sistemului informaţional celular (acidului deoxiribonucleic). Proteina poate deveni pentru evoluţia DNA un presor selectiv, ea determinînd moartea moleculelor de DNA ce nu conduc la sinteza speciei proteice, care se integrează cel mai bine în relaţiile cu mediul ambiant. Deşi în mare, acizii deoxiribonucleici au, şi manifestă la toate vieţuitoarele, aceste două funcţii principale (autocatalitică şi heterocatalitică), felul concret în care ele se realizează, circumstanţele fiziologice, metabolice variază mult, cadrul individual de manifestare influenţînd în fiecare caz în mod specific desfăşurarea evenimentelor. Astfel, evoluţia proceselor la procariote şi la eucariote implică anumite diferenţe de principiu, evoluţia proceselor în meioză sau mitoză, de asemenea, conduce la diferenţe importante etc. De aceea este potrivit să se ţină seama şi de natura unui acid deoxiribonucleic, originea şi locul său de acţiune fiind determinante pentru felul cum acţionează. Există mai multe feluri de acizi deoxiribonucleici: DNA nuclear (DNAn) (care, la rîndul său, poate fi procariotic sau eucariotic), DNA cromozomial (structurat (în repaus)), DNA necromozomial (în plină activitate), DNA citoplasmatic (ce constituie un caz de ereditate extranucleară), DNA plasmidic, DNA din organite (mitocondrii şi cloroplaste), cu independenţă de replicare şi o serie de proprietăţi caracteristice. De asemenea, foarte important este DNA viral, care îşi realizează ambele funcţii în interiorul unor celule victime pe care le atacă şi îşi aserveşte metabolismul lor. Celula agresată, victimă (numită în mod eufemistic gazdă, ca şi cum virusul ar fi un oaspete dorit şi aşteptat), se va descompune literalmente sub povara metabolismului foarte accelerat şi epuizant dictat de DNA viral în scopul propriei multiplicări şi perpetuări ca specie. Este un caz interesant şi evident de parazitism informaţional. Lupta care se desfăşoară în această situaţie aduce multe precizări asupra fiziologiei şi structurii acizilor nucleici. Procesul infecţiei virale datorită permanenţei sale devenind o condiţie de mediu a sfîrşit prin a impune celulei gazdă un nou criteriu de evoluţie, rezistenţă la atac viral. Celulele gazdă ajung să realizeze pe această cale chiar unele avantaje în privinţa transferului de informaţie genetică viral-mediată. Ceva mai mult, pornind tocmai de la această situaţie s-a realizat o tehnică de inginerie genetică de acum clasică: tehnica DNA recombinant în care una dintre variantele de transfer genic foloseşte ca vector (transportor) un virus atenuat (SV40). Procedeul prezintă multe dintre avantajele folosirii unui proces natural şi se bucură de o aplicaţie foarte amplă. Este, de asemenea, deosebit de important de reţinut faptul că realizarea celor două funcţii ale acizilor deoxiribonucleici implică sisteme care au făcut obiectul unei lungi şi delicate evoluţii, acizii deoxiribonucleici, ei înşişi, evoluînd foarte mult. Aşa cum se întîmplă întotdeauna în cazul proceselor evolutive formele iniţiale coexistă încă multă vreme cu cele mai evoluate, dublîndu-le sub forma unor reacţii nespecializate. Dispariţia lor se produce greu, sistemele vii avînd o înclinaţie cu totul deosebită pentru redundanţă. Acest fapt are o deosebită importanţă deoarece lasă unui sistem viu posibilitatea de a reacţiona faţă de un stimul din mediu pe calea cea mai economică şi promptă (care nu este întotdeauna calea cea mai evoluată, chiar şi pentru motivul că sistemul nu stăpinește încă la perfecție noile mijloace și poate că acestea nici nu au ajuns la deplina evoluție necesitată de momentul confruntării cu mediul). În ceea ce ne privește, evoluția paralelă a două sisteme analoge este un mare avantaj, căci niciodată nu se cunoaște mai bine structura și funcțiile decît în timpul funcționării sale. În privința acizilor deoxiribonucleici, anumite reguli de evoluție au putut fi surprinse, dar desigur încă multe precizări se mai impun. Astfel, în decursul evoluției cantitatea DNA celular crește activ și pasiv, activ prin creșterea absolută a cantității, pasiv prin creșterea cantității informaționale din totalul sintetizat și oricum existent. DNA tinde să se concentreze în structuri proprii nucleare, cromozomiale etc. DNA tinde să-și limiteze contactele cu citoplasma la momente precis determinate, pe care să le impună el. DNA tinde spre realizarea unor sisteme celulare unice, cu suprimarea autonomiei unor molecule în interesul evoluției concertate a metabolismului celular. DNA tinde să renunțe la deplasările în citoplasmă (existența formelor itinerante de tipul plasmidelor fiind caracteristică sistemelor inferioare), acest rol fiind distribuit moleculelor de RNA. DNA tind să dezvolte legi proprii de prelucrarea informației, din ce în ce mai evoluate (codul genetic face și el obiectul evoluției). Se poate afirma că moleculele acizilor deoxiribonucleici fac obiectul părții celei mai concentrate a evoluției vieții — evoluția însăși a sistemelor bioinformaționale. Studiul lor, din considerente analogice, este de natură să antreneze mari progrese în gîndirea umană și, de asemenea, în practică. Este un posibil punct de pornire a unei revoluții — revoluția informațională. V. și *Ribonucleici, acizi* ~.

**DEOXIRIBOZĂ** (2-deoxi-D-riboza), $CH_2(OH)[CH(OH)]_2\cdot$ $\cdot CH_2-CHO$, pentoză căreia gruparea hidroxil de la atomul de carbon 2 a fost înlocuită cu hidrogen. În pofida acestui fapt este un zahar tipic manifestînd reacțiile cele mai caracteristice ale zaharurilor. Astfel, **d.** poate exista în forme izomere lineare (deschise) sau ciclice (închise). În acest caz se formează o structură ciclică de 5 atomi — structură furanozică. În principiu, este posibilă, desigur, și formarea structurii ciclice de 6 atomi, adică piranozică (în sensul că în moleculă există o catenă suficient de lungă pentru a se putea închide un asemenea ciclu). Acest fapt nu se întîmplă nici pentru **d.** liberă nici pentru derivații ei. Formarea structurii ciclice decurge printr-un mecanism comun tuturor zaharurilor, fiind, global, o izomerizare care are loc printr-un proces de adiție intramoleculară a unei grupe OH la legătura dublă carbonilică. Întocmai ca și alte zaharuri, forma ciclică prezintă la atomul de carbon (primul) (carbonilic) o grupare OH rezultată din adiția grupei OH a carbonului al patrulea la legătura carbonil. Această grupare —OH are o reactivitate mai mare, se numește —OH glicozidic, și participă cu ușurință la reacții de condensare cu compuși cu atomi de H reactivi ($R-OH$, $R-NH_2$, $R_2NH$ etc.), eliminînd $H_2O$ și formînd compuși care se numesc glicozizi și conțin legătura glicozidică ($C-O$ sau $C-N$). Radicalii legați glicozidic se numesc, conform obișnuinței, agliconi (ei fiind partea care nu are gust dulce din acea moleculă). Toate aceste proprietăți ale **d.** care fac din ea un zahar tipic, permit participarea sa la structura unor componenți de o importanță covîrșitoare pentru viața de pe pămînt — nucleotidele. Acestea sînt elementele fundamentale, elementare, ale structurii acizilor deoxiribonucleici (DNA) aflați în nucleul tuturor celulelor și constituenți centrali ai unor viruși (adenoviruși), îndeplinind în ambele situații funcția de material genetic (depozitarul informației ereditare a tuturor viețuitoarelor). Examinarea structurii unui nucleotid, așa cum se prezintă el, încorporat în structura unui acid deoxiribonucleic, conduce la cîteva observații interesante asupra **d.** în calitate de constituent al acizilor deoxiribonucleici :

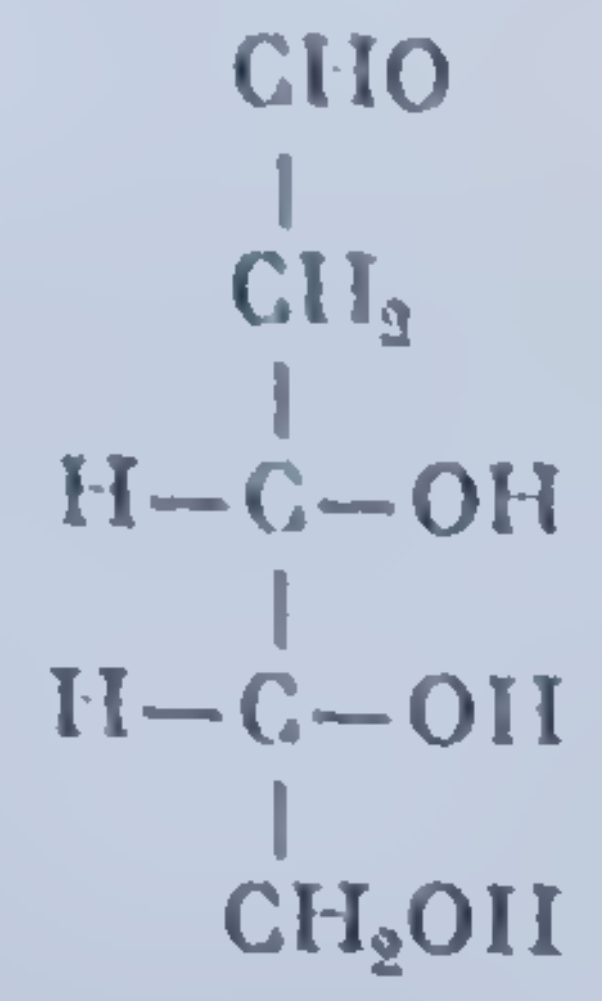
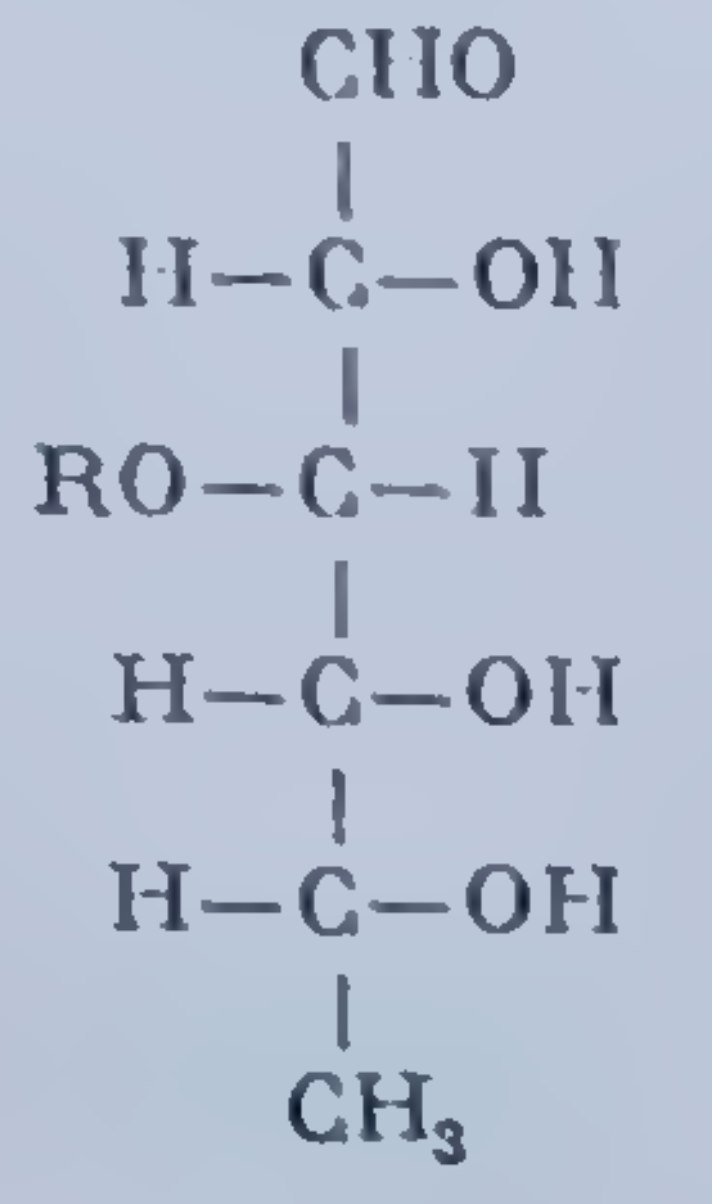
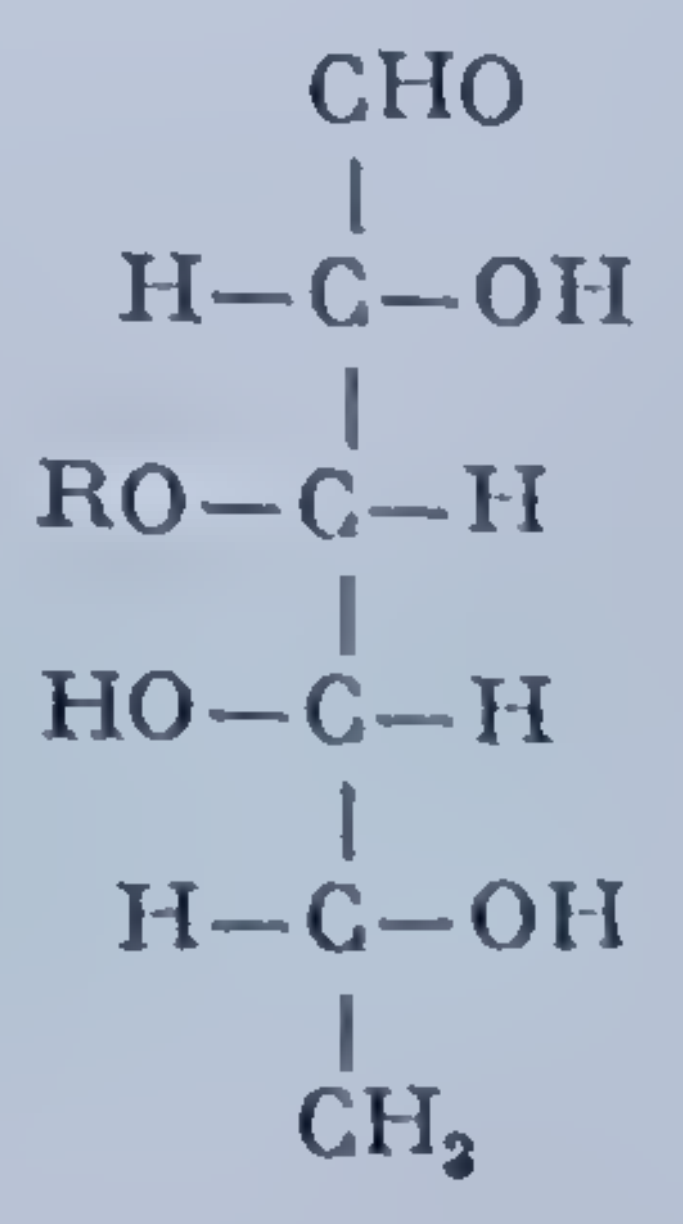
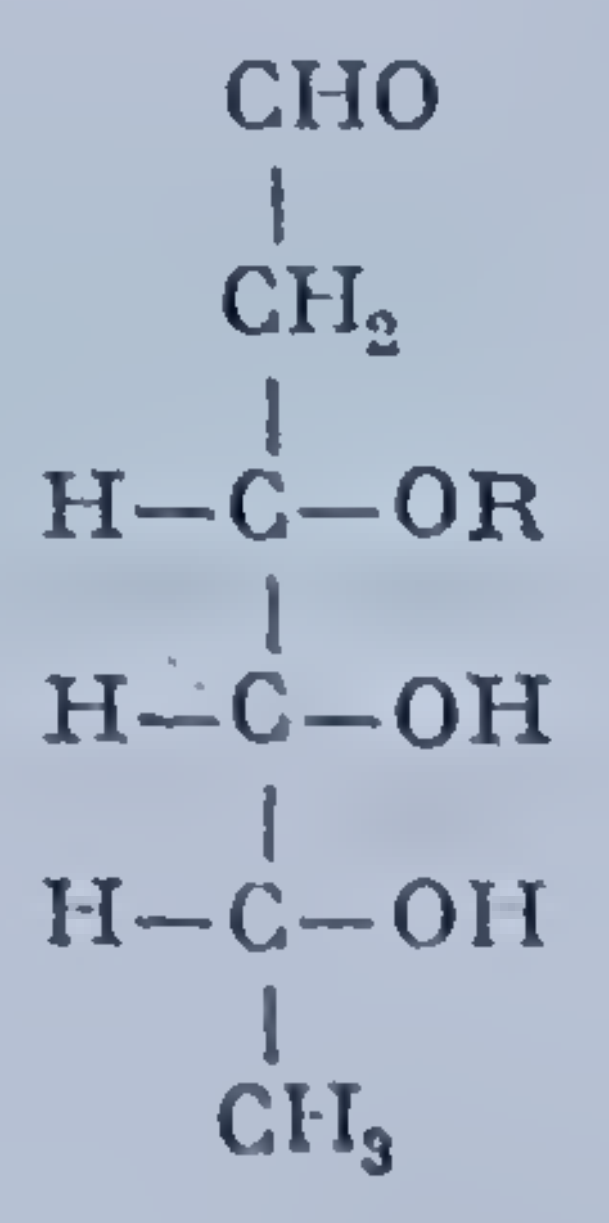
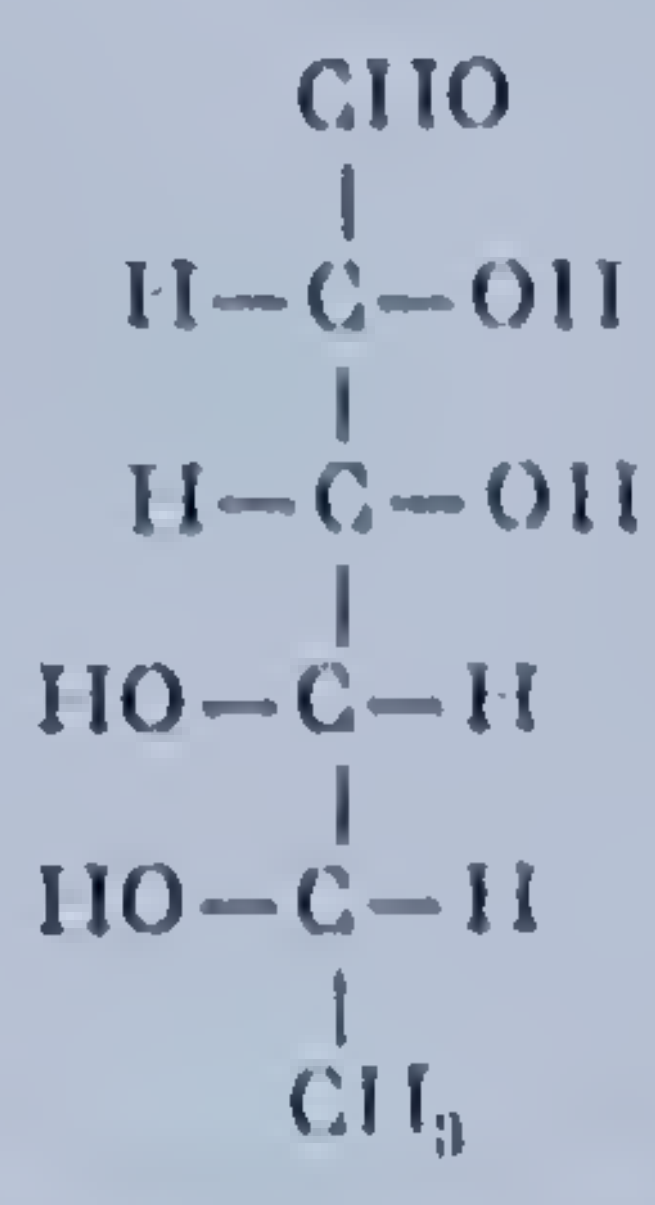


Din punct de vedere al rolului DNA și al felului în care își îndeplinește acest rol, are importanță, în primul rînd, ca prin el să se asigure o anumită secvențializare, informațională, a unor baze nucleice (azotate) și acestea să fie menținute în această poziție. În afara acestui rol, care pentru DNA este fundamental, mai este necesar ca molecula sa, oricum ar fi ea construită, să poată adopta o structură cît mai compactă. Este evident că, în asemenea condiții, nucleotidele (sau oricare ar fi unitățile elementare) nu au voie să prezinte un număr de izomeri. Dacă ar fi așa ar fi posibile mai multe structuri de împachetare (compactare) și însuși faptul alegerii uneia ar însemna o pierdere de timp (în sensul că ar necesita un mecanism elector, ceea ce ar complica mult lucrurile). Pe de altă parte, o multitudine de structuri ar fi incompatibilă, la acest nivel, cu funcția informațională a DNA, care este repartizată distribuției secvențiale a bazelor nucleice (purinice și pirimidinice). Pentru a se realiza distribuirea acestora într-o anumită ordine (informațională) într-un compus cu o asemenea funcție (informațională) bazele trebuie să aibă un purtător material căruia să îi fie atașate printr-o legătură caracteristică. Pentru bazele purinice acest contact cu purtătorul material se face în poziția 9, iar pentru cele pirimidinice în poziția 3, cele mai reactive din moleculele lor. Această legătură în care bazele pot participa cu un atom de hidrogen reactiv necesită din partea partenerului de legare o grupare hidroxil reactivă, cu care să se elimine. Legătura bază-pentoză va fi deci o legătură $N-C$. Funcția cea mai importantă a **d.** este legarea bazei purinice sau pirimidinice printr-o legătură $C-N$. În ceea ce privește reactivitatea atomilor de carbon furnizori de grupe OH, toți (cu excepția celui de al doilea atom de carbon) au posibilitatea fizică a legării (avînd grupe OH), primul atom, posesor de fapt de două asemenea grupe (o grupare carbonil poate fi considerată în echilibru cu un diol) fiind cel mai îndreptățit, din punct de vedere statistic, la stabilirea unei asemenea legături. Desigur, în afara acestor considerații, reactivitatea mai mare a grupei carbonil față de grupele OH elimină definitiv posibilitatea legării bazelor în altă poziție. În acest fel devine evident că prima și cea mai importantă funcție a atomului de carbon numărul unu din molecula **d.** este legarea glicozidică a bazelor purinice și pirimidinice. Acestui atom îi mai revine, de asemenea, funcția legării unui alt atom, astfel încît să poată fi formată o structură compactă, ciclică ; o structură liniară ar lungi considerabil molecula de DNA, ar face-o mult mai friabilă și nu ar permite împachetarea sa compactă (contracția materialului nuclear). Pentru a se putea realiza acest deziderat (edificarea unei structuri ciclice) ar fi posibile două alternative, condensarea grupei OH de la $C_1$ cu cea de la $C_4$ sau cu cea de la $C_5$. În primul caz s-ar forma un ciclu plan de 5 atomi, molecula ar fi un ciclu cu un cap purinic la $C_1$ și o coadă hidroxilică de legare la $C_5$. Ciclul plan ar admite o structură compactă și nu ar prezenta izomeri conformaționali. În al doilea caz s-ar forma un ciclu spațiat de 6 atomi. În acest fel ar fi mai greu de vorbit de o împachetare compactă, apărînd izomerie scaun-baie, precum și axial-ecuatorial pentru substituenții fiecărui atom de carbon, deci o ambiguitate incompatibilă cu un compus cu caracter informațional. În plus, molecula s-ar prezenta ca un belciug cu un cui (partea purinică sau pirimidinică), rezultînd o anumită echivalenţă a posibilităţilor ulterioare de legare a ei, prin $C_3$ şi $C_4$; în acest fel s-ar crea confuzii cu consecinţe nedorite pentru un compus de tipul DNA. Aceste consideraţii determină alegerea legăturii eterice între $C_1$ şi $C_4$ şi nu între $C_1$ şi $C_5$. Deci, atomul $C_1$ cumulează şi funcţia de formare a unei structuri ciclice. Această funcţie o împarte cu atomul $C_4$ care manifestă rolul principal în această direcţie (datorită lui ciclul este plan, fără tensiune, fără izomerie), avînd avantaje asupra atomului $C_5$. Se poate spune că, în ordine, atomul $C_1$ realizează: a) funcţia de legare a bazelor purinice şi pirimidinice; b) participă la realizarea structurii ciclice a moleculei. Atomul realizează structura ciclică, plană cu ajutorul atomului $C_1$. Prin reacţia de ciclizare, atomul $C_5$ este trimis în afara structurii ciclice, situaţie care creează pentru el posibilităţi sporite de legătură prin menţinerea rotaţiei libere a tuturor legăturilor sale şi un grad mare de acces al eventualilor reactanţi la substituenţii săi. În acest fel, în molecula pentozei glicozilate, cu structură ciclică, apar două categorii de atomi de carbon purtători de grupe OH ($C_5$ şi $C_3$): atomul de carbon $C_5$ cu reactivitate ridicată a) ca fiind un atom de carbon primar şi b) ca avînd multe grade de libertate, putînd fi atacat din multe direcţii de diverşi reactanţi; atomul de carbon $C_3$ cu reactivitate mai redusă a) ca fiind un atom de carbon secundar şi b) ca avînd mai puţine grade de libertate fiind imobilizat în structura rigidă a ciclului, accesul eventualilor reactanţi la hidroxilul său fiind limitat la anumite direcţii. Pentru a nu reduce şi mai mult reactivitatea, şi aşa redusă a OH de la $C_3$, acesta este plasat în poziţia *trans* faţă de grupa $CH_2-OH$ ($C_5$), iar la $C_2$ nu există grupare hidroxil care ar împiedica steric şi ar favoriza legare în contul său. Această structură, de fapt singura posibilă pentru realizarea acestui rol, arată şi distribuţia funcţiilor în restul moleculei. Închiderea ciclului face din $C_5$ centrul reactiv de legare cu o altă moleculă, iar din $C_3$ centrul receptor al acestei legături. Se stabileşte astfel sensul legării ca fiind de la $C_5$ (al unei molecule) la $C_3$ (al altei molecule). Se cunoaşte şi cazul legării celor două poziţii ale aceleiaşi molecule ($C_3$ şi $C_5$ în cazul AMP ciclic). Acest fapt dovedeşte că aceste poziţii au această funcţie de legare, în general, orientarea lor *trans* favorizînd caracterul intermolecular al legăturilor. Din motive de reactivitate generală mai redusă şi, de asemenea, din motive sterice legarea se va face printr-un intermediar—acidul fosforic. În plus, şi de fapt în primul rînd, legarea între aceste molecule de zaharuri nu se va mai face glicozidic, aşa cum se face pentru toţi compuşii polizaharidici, deoarece în cazul de faţă legătura glicozidică a fost repartizată fixării componentului celui mai important — baza purinică sau pirimidinică. În ceea ce priveşte atomul de carbon $C_2$ este lipsit de grupă hidroxil pentru motive de: a) economisire a materialului nuclear; neamestec în reacţia de la $C_3$, căruia pe această cale i se asigură unicitate de reacţie, legarea producîndu-se fără confuzie (mai tîrziu la RNA se va dezvolta o reacţie caracteristică; c) specificitate structurală a DNA — diferenţă faţă de RNA şi imposibilitatea unei legări suplimentare a unor grupe pasibile de amestec în reactivitatea bazelor, ceea ce ar fi catastrofal pentru rolul DNA. Atomul $C_2$ constituie zona de securitate dintre zona de legare intermoleculară ($C_3$) şi zona de legare a elementului fundamental informaţional. Această zonă $C_2$ are totuşi o reactivitate ridicată (activare prin vecinătatea grupei carbonil), prin care ar fi posibilă o condensare de tip aldolic şi apoi crotonic. Această posibilitate nu se materializează tocmai din lipsa partenerului carbonilic angajat în mod total în cele două direcţii (fixarea bazei şi formarea ciclului). Totodată, datorită eliminării hidroxilului din poziţia 2 în favoarea hidrogenului, se mai realizează un fenomen deosebit de interesant cu consecinţe importante pentru poziţia compusului faţă de rolul său metabolic. În acest fel este exclus fenomenul epimerizării, reducîndu-se (cu 3 ) numărul de izomeri, fapt care contribuie la realizarea unei structuri unice, condiţie deosebit de importantă pentru molecula nucleotidelor. În acest fel, reactivitatea carbonilică a atomului $C_1$, care de obicei participă la un fond comun de reactivitate cu carbonul $C_2$, este în această situaţie limitată în mod obligatoriu la carbonul $C_1$ căruia nu i se mai permit alte reacţii decît fixarea bazei şi formarea ciclului. Pe această cale are loc deci o delimitare precisă de competenţă metabolică, aşa cum o necesită funcţiunea metabolică de constituent al DNA. 2-**D.** este zaharul a cărui funcţie exclusivă rămîne edificarea moleculei DNA. Acest fapt determină pentru ea o anumită poziţie metabolică, deosebit de caracteristică. Nu este niciodată folosită în scopuri nutritive drept sursă de car bon, aşa cum totuşi, uneori, riboza — constituent al RNA — mai este consumată de unele specii, de exemplu Torula. O asemenea exclusivitate metabolică se întîlneşte foarte rar-însă avînd în vedere copleşitoarea importanţă a problemei (edificarea moleculei de DNA), acest fapt nu este surprinzător, ci dimpotrivă natural. 2-**D.** se găseşte printre substanţele formate în condiţii prebiotice (descărcări electrice în atmosferă de metan sau amoniac), aşa cum s-a demonstrat prin experienţele lui Ponamperuna, Miller şi Simionescu (în ţara noastră). Acest fapt este de o mare importanţă deoarece arată, printre altele, că printre principiile care nu numai că s-au manifestat în tot cursul evoluţiei vieţii pe pămînt, dar au stat la baza apariţiei vieţii, este şi acela al alegerii variantei celei mai bune, celei mai adaptate direcţiei evoluţiei. Acest principiu este comun pentru selecţia organismelor, dar încă insuficient cercetat pentru metaboliţi cărora, în acest fel, le determină, spre deosebire de alte molecule, statut de componenţi ai materiei vii (căzînd sub incidenţa aceloraşi legi ale evoluţiei ca şi aceasta). Manifestarea acestui fenomen tocmai în cazul unui component al DNA este din acest punct de vedere foarte semnificativ pentru acest principiu, constituind un element preţios de biochimie evolutivă şi evoluţionistă. D esigur, apar unele probleme delicate, dar foarte interesante, cum ar fi aceea a identificării presorului selectiv, dar aceasta nu face decît să sporească interesul pentru problemă (într-un mod constructiv), deoarece există perspective pozitive de rezolvare.

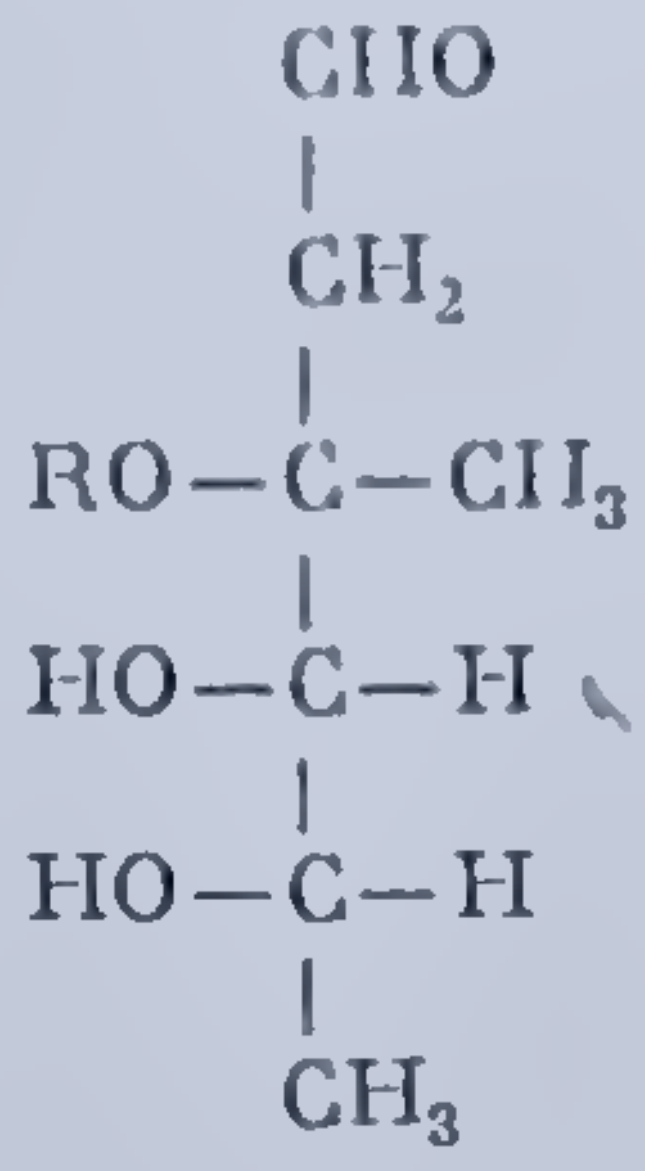
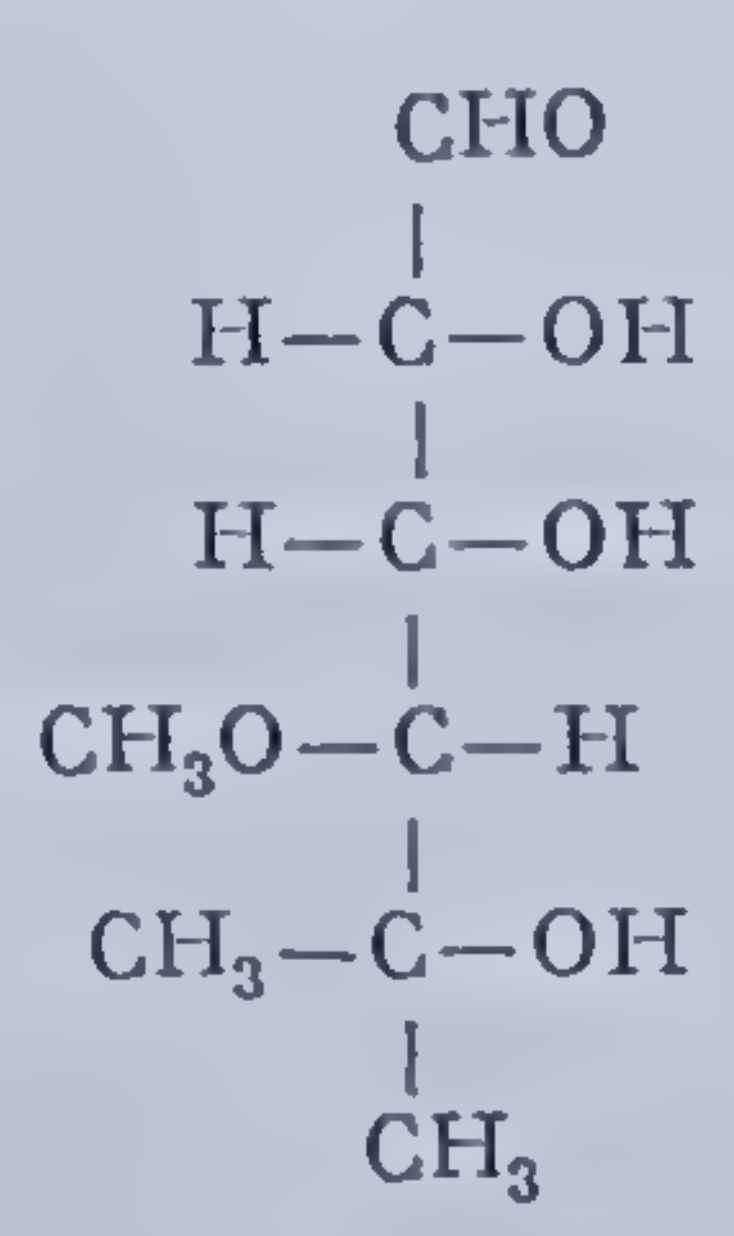
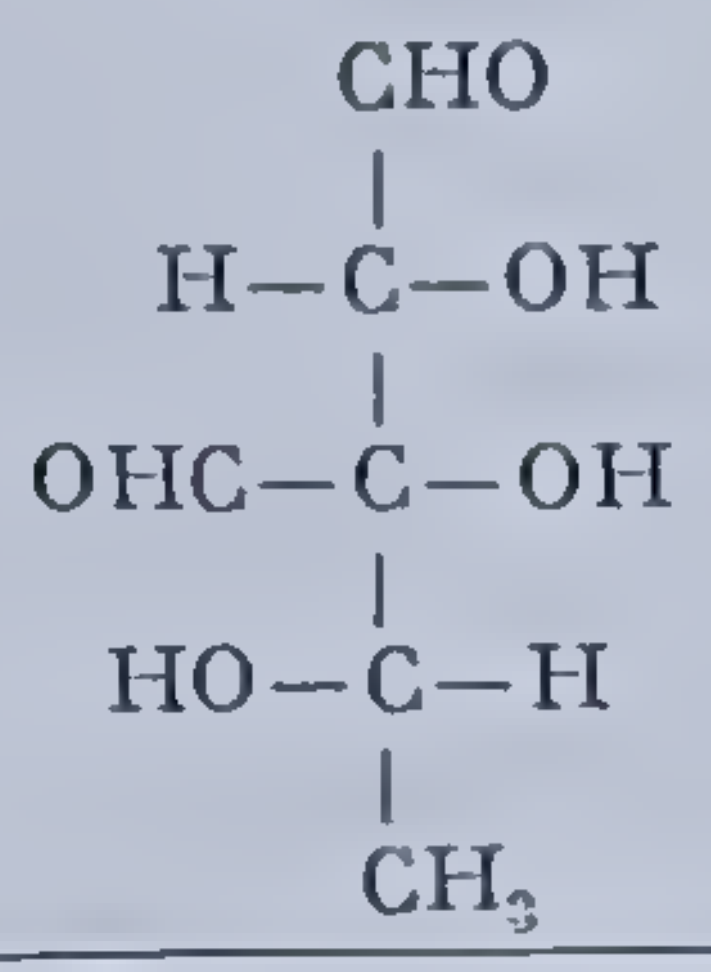
**DEOXIZAHARURI**, zaharuri în care una sau mai multe grupe hidroxil sînt înlocuite cu atomi de hidrogen. **D.** derivînd de la monozaharide, de regulă, nu apar ca atare în natură. Ele sînt încorporate în molecule mai complicate, cum ar fi glicozide, oligozaharide şi polizaharide, nucleotide şi polinucleotide etc. În tabelul 1 sînt indicate cîteva d. derivînd de la monozaharide.

*Tabelul 1*

Deoxizaharuri frecvent întîlnite

| Denumire | Structură* | Apariție în natură |
|---|---|---|
| (+)-2-Deoxi-D-riboză | <br>$CHO$<br>$CH_2$<br>$H-C-OH$<br>$H-C-OH$<br>$CH_2OH$<br>1 | Constituent al acizilor nucleici |
| D(+)-Chinovoză (R = H)<br>și<br>D(+)-Tevetoză (R = $CH_3$) | <br>$CHO$<br>$H-C-OH$<br>$RO-C-H$<br>$H-C-OH$<br>$H-C-OH$<br>$CH_3$<br>R = H, 2<br>R = $CH_3$, 3 | Chinovoza se găsește în castravetele de mare (holoturie). Este constituent al unei sulfolipide din țesuturi fotosintetizate.<br>3 apare în glicozide cardiace |
| L(−)-Fucoză (R = H)<br>sau 6-deoxigalactoză<br>și<br>D(+)-Digitaloză (R = $CH_3$) | <br>$CHO$<br>$H-C-OH$<br>$RO-C-H$<br>$HO-C-H$<br>$H-C-OH$<br>$CH_3$<br>R = H, 4<br>R = $CH_3$, 5 | L-Fucoza se găsește în laptele uman, în alge marine, în glicozide cardiace. Este o componentă a polizaharidelor specifice sîngelui. 5 apare în glicozidele din diferitele specii de digitalis |
| D(+)-Digitoxoză (R = H)<br>și<br>D(+)-Cimaroză (R = $CH_3$) | <br>$CHO$<br>$CH_2$<br>$H-C-OR$<br>$H-C-OH$<br>$H-C-OH$<br>$CH_3$<br>R = H, 6<br>R = $CH_3$, 7 | 6 la fel ca 5 ; 7 în glicozidele din Strophantus. |
| L(+) Ramnoză<br>sau<br>6-Deoxi-L-manoză | <br>$CHO$<br>$H-C-OH$<br>$H-C-OH$<br>$HO-C-H$<br>$HO-C-H$<br>$CH_3$<br>8 | Se găsește în gume și mucozități vegetale, în unele polizaharide din bacterii |

*Tabelul 1 (continuare)*

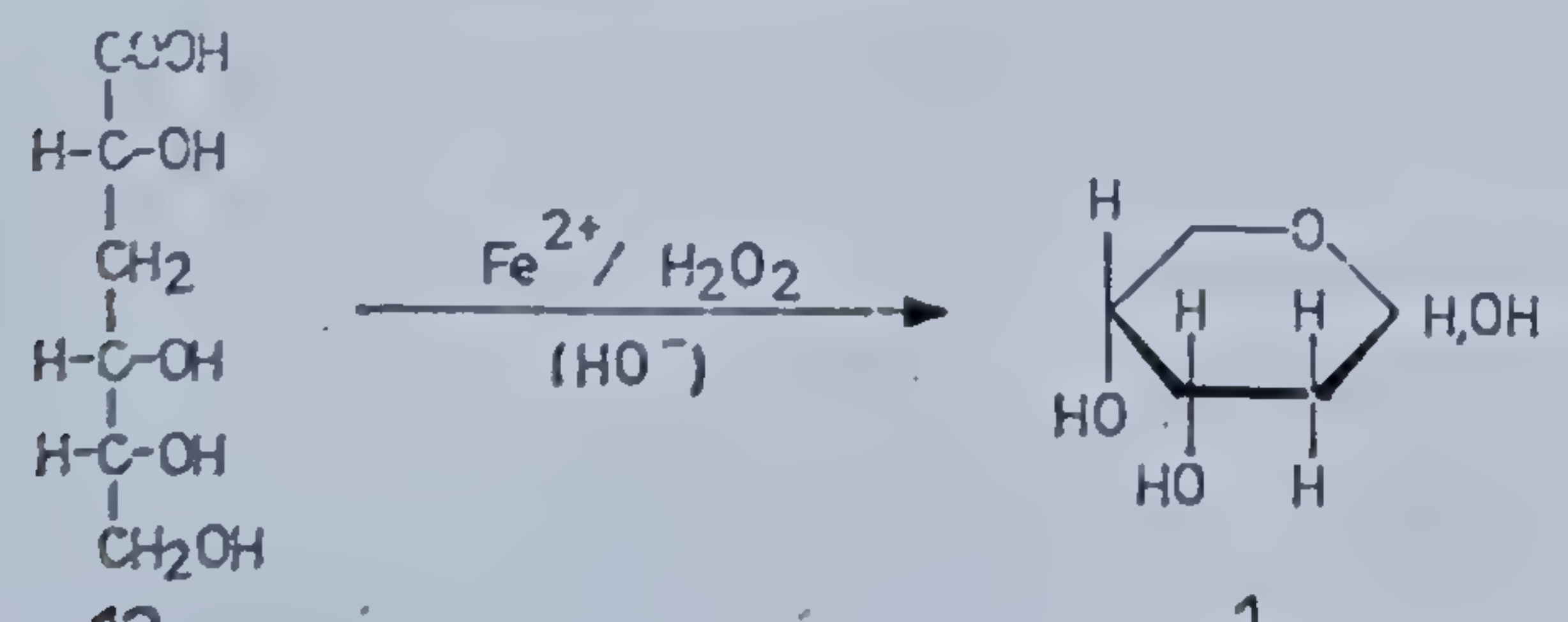
| Denumire | Structură* | Apariţie în natură |
|---|---|---|
| L-Micaroză (R = H)<br>şi<br>L-Cladinoză (R = $CH_3$) |  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \vert \\ \text{CH}_2 \\ \vert \\ \text{RO}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \vert \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \vert \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \vert \\ \text{CH}_3 \end{array}$<br>R = H, **9**<br>R = $CH_3$, **10** | Constituenţi ai antibioticelor |
| L-Novioză |  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \vert \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \vert \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \vert \\ \text{CH}_3\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \vert \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \\ \vert \\ \text{CH}_3 \end{array}$<br>**11** | Constituent al novobiocinei |
| L-Streptoză |  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \vert \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \vert \\ \text{OHC}-\text{C}-\text{OH} \\ \vert \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \vert \\ \text{CH}_3 \end{array}$<br>**12** | Constituent al streptomicinei |

* În tabel sînt redate structurile aciclice, deşi **d.**, ca şi monozaharidele obişnuite, apar în structuri furanozice şi piranozice.

**D.** se mai numesc *Deoze*, cel mai important reprezentant al deozelor fiind 2-deoxi-D-riboza **1**, un constituent al acizilor nucleici. Prin sinteze rezultă forma piranozică a acesteia. În acizi nucleici, deoxiriboza apare însă ca deoxi-D-furanozidă.

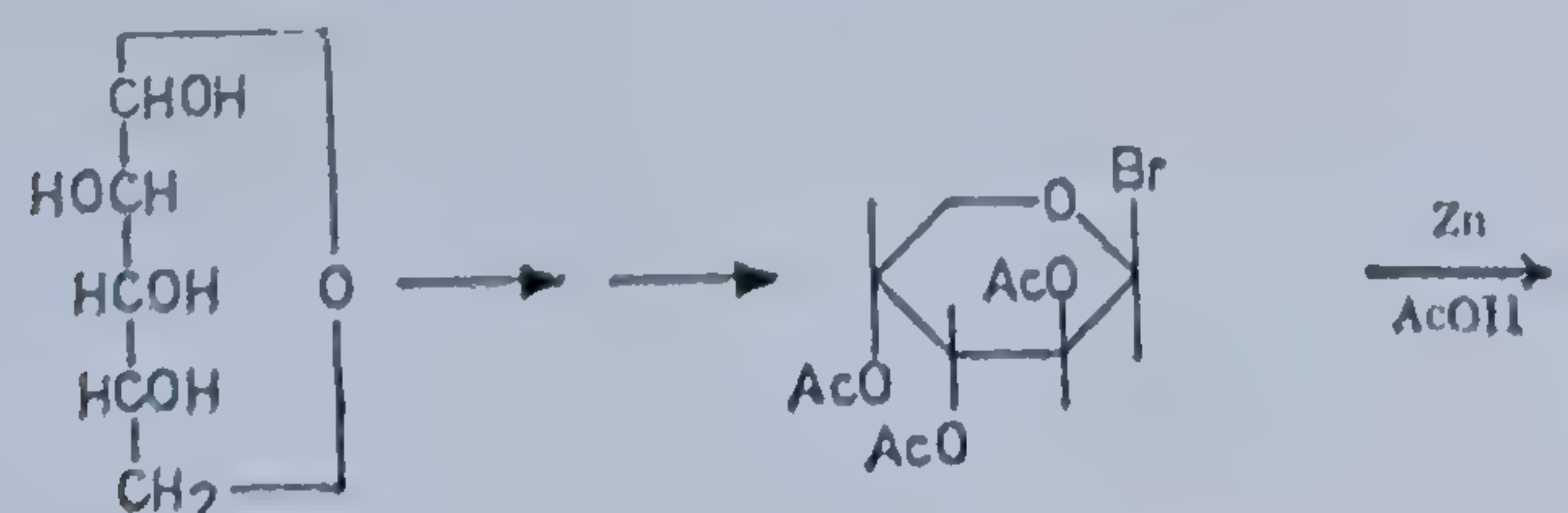
**Sinteze de d.**

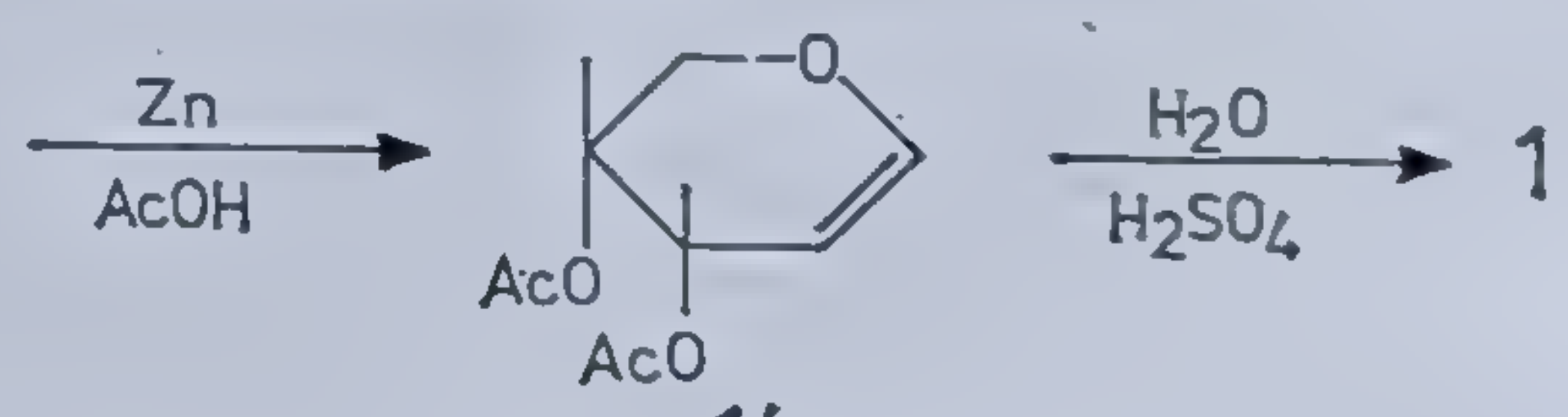
— O metodă simplă de sintetizat deoxiriboza **1** porneşte de la acidul deoxialdonic **13** (v. *Deoxialdonici, acizi* ~), care este supus unei degradări Ruff:


COOH
H-C-OH
CH2
H-C-OH
H-C-OH
CH2OH
Fe2+/ H2O2
(HO−)
H
O
H
H
H,OH
HO
HO
H

13 1

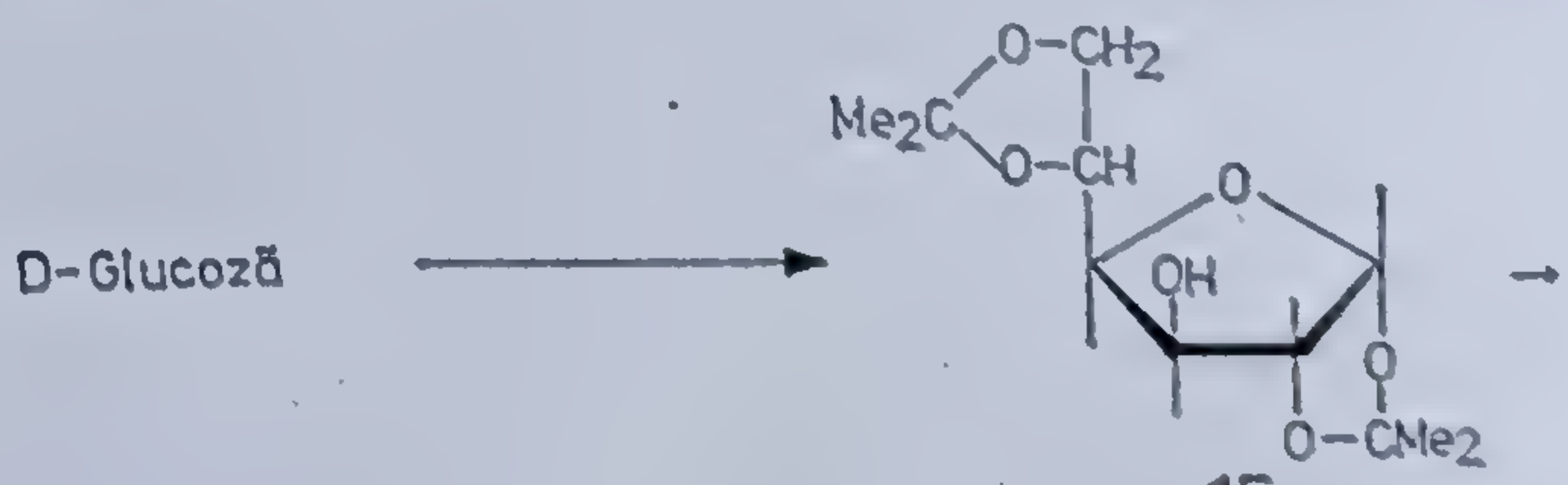
— O altă metodă porneşte de la D-arabinoză, care se transformă în acetobromderivatul acesteia. Prin tratare cu Zn în acid acetic se obţine diacetilarabinalul **14**:


CHOH
HOCH
HCOH
HCOH
CH2
O
O
Br
AcO
AcO
AcO
Zn
AcOH

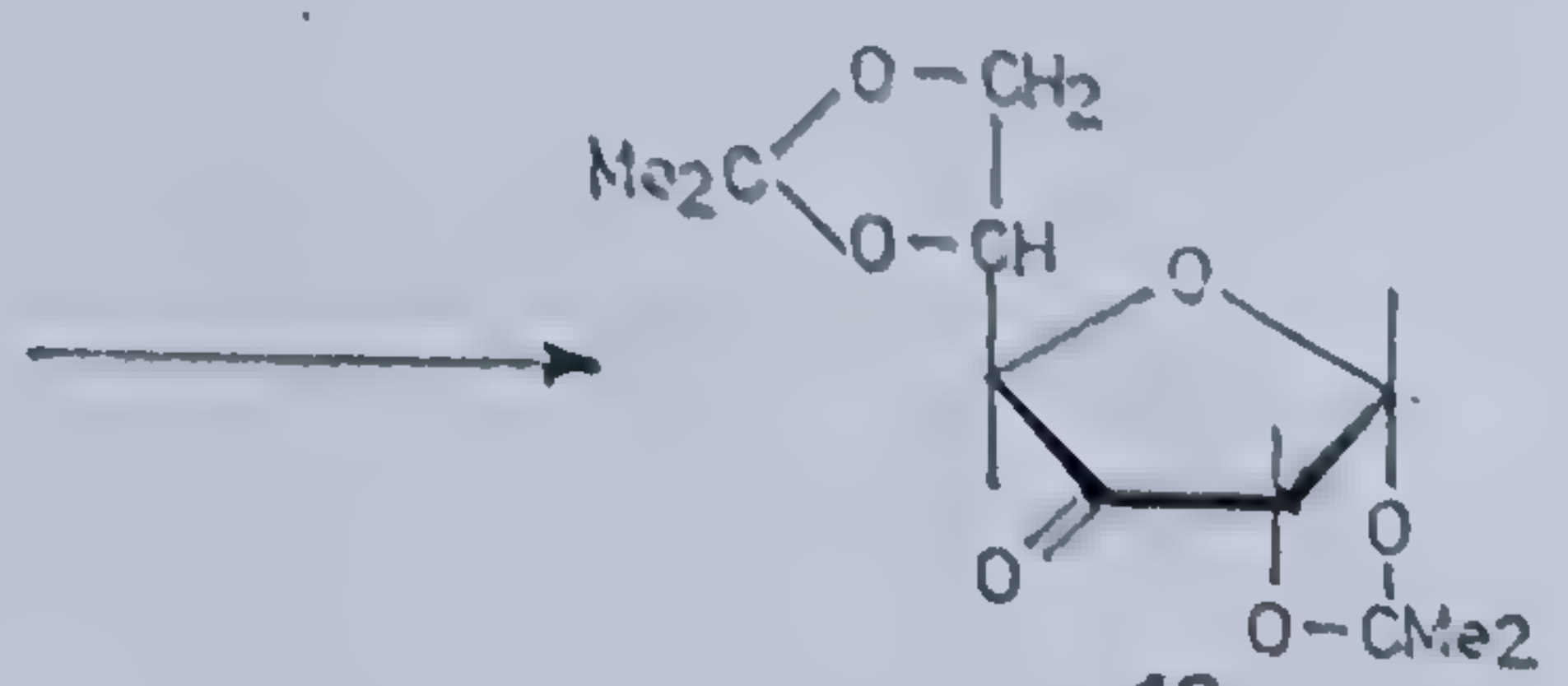

Zn
AcOH
O
AcO
AcO
H2O
H2SO4
1

14

— Protejarea selectivă a hidroxililor dintr-o monozaharidă prin formare de acetali ciclici poate permite executarea de astfel de reacţii care în final să ducă la o **d.** Un exemplu îl constituie transformarea D-glucozei în 1,2,5,6-diizopropiliden-glucofuranoza **15**, avînd hidroxilul din poziţia 3 neprotejat:

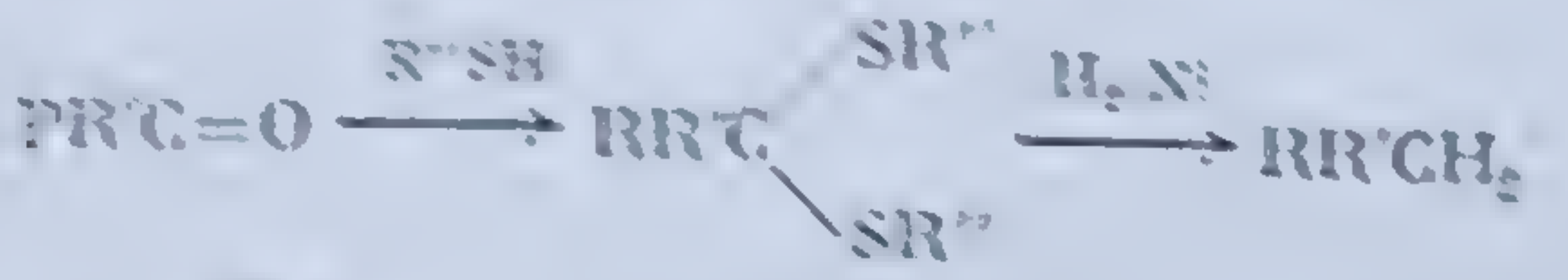

D-Glucoză
O-CH2
Me2C
O-CH
O
OH
O
O-CMe2

15


O-CH2
Me2C
O-CH
O
O
O
O-CMe2

16

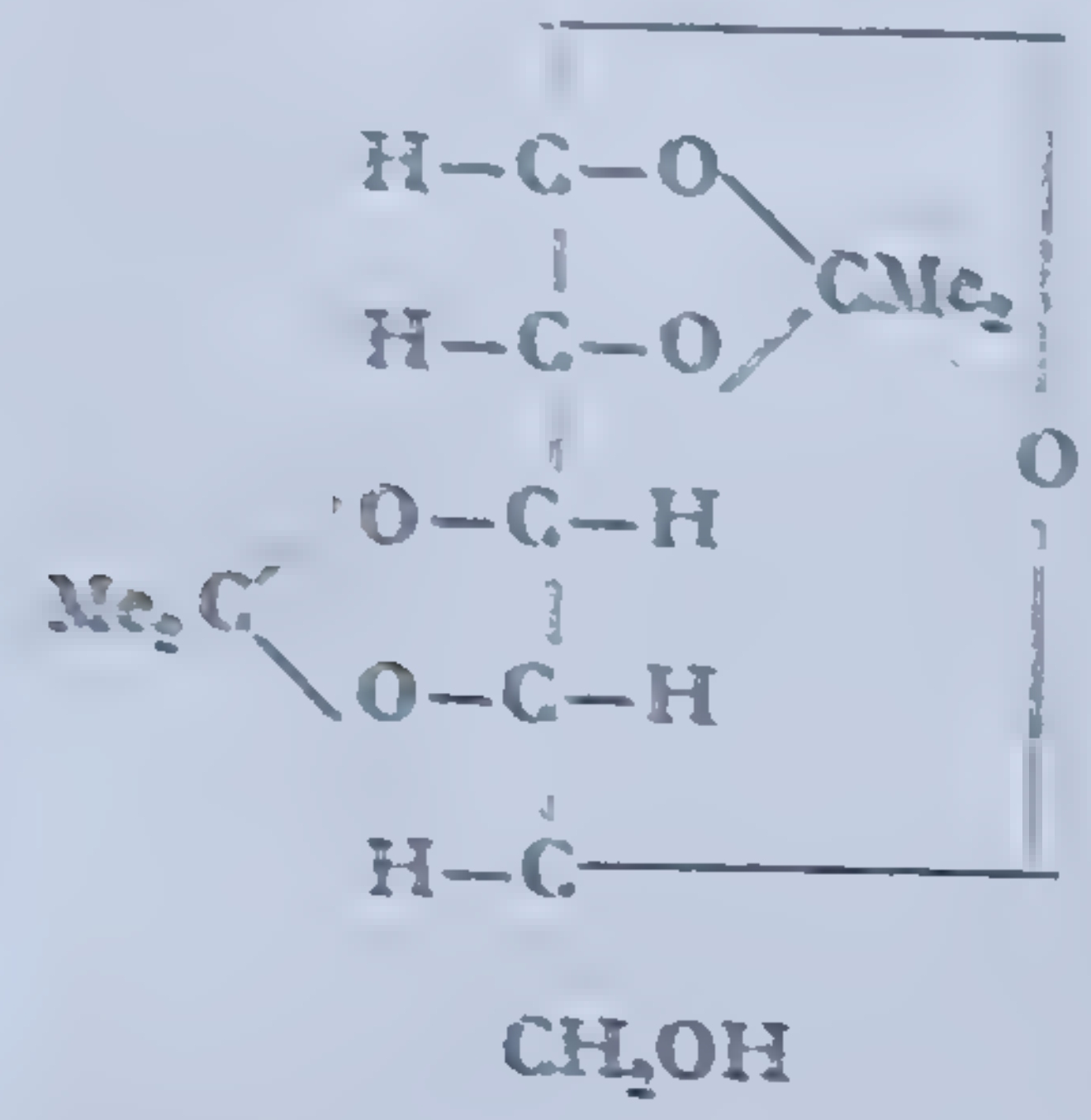
Prin oxidarea acesteia din urmă se obține osaloza **16**. Prin intermediul mercaptolului corespunzător, grupa carbonil din **16** se poate transforma într-o grupă $CH_2$:



$$RR'C{=}O \xrightarrow{R''SH} RR'C(SR'')_2 \xrightarrow{H_2,\,Ni} RR'CH_2$$

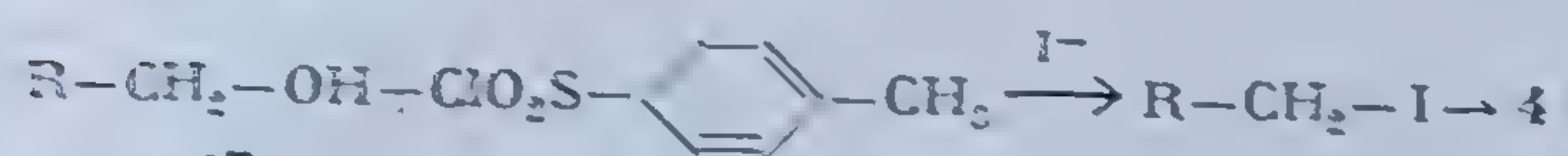
**16**

— Din D-galactoză, prin condensare cu acetonă în prezență de acizi se obține 1,2,3,4-diizopropilidengalactopiranoză **17**



$\equiv R-CH_2OH$ (**17**)

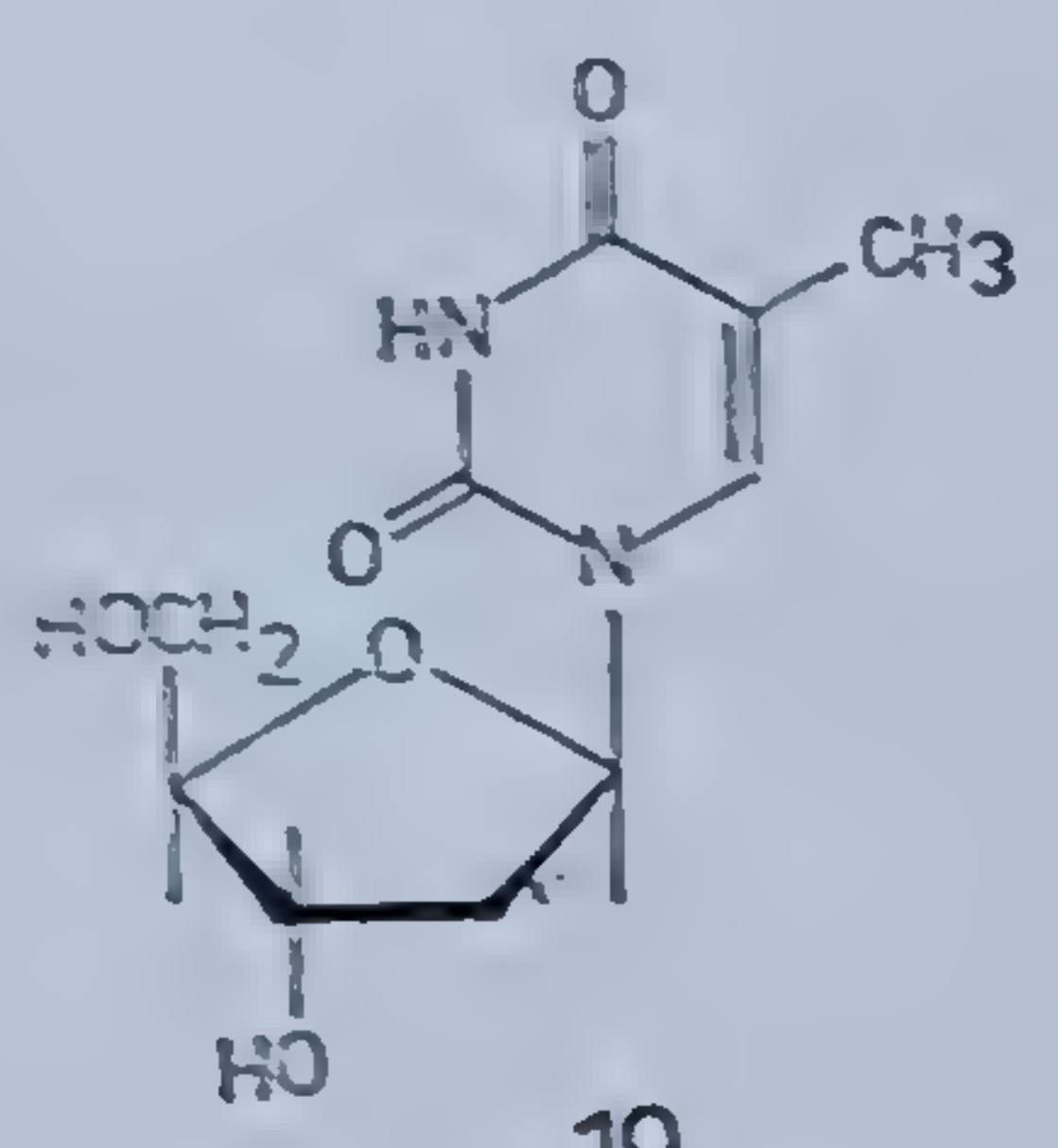
Aceasta se transformă în *p*-toluensulfonatul corespunzător. Transformarea în L-fucoză reușește apoi prin intermediul iod derivatului:



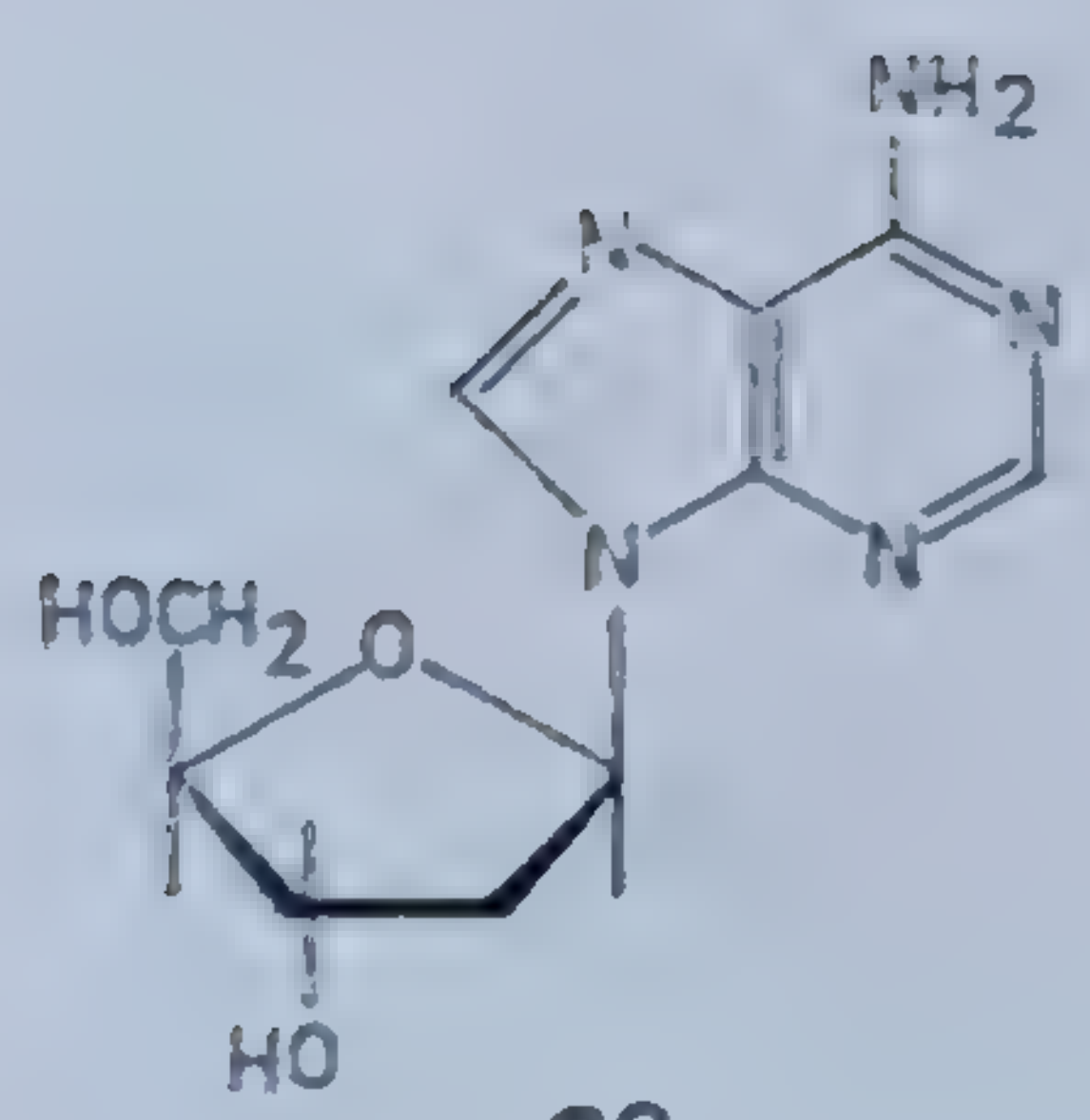
$$R-CH_2-OH + ClO_2S-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow{I^-} R-CH_2-I \rightarrow 4$$

**17**

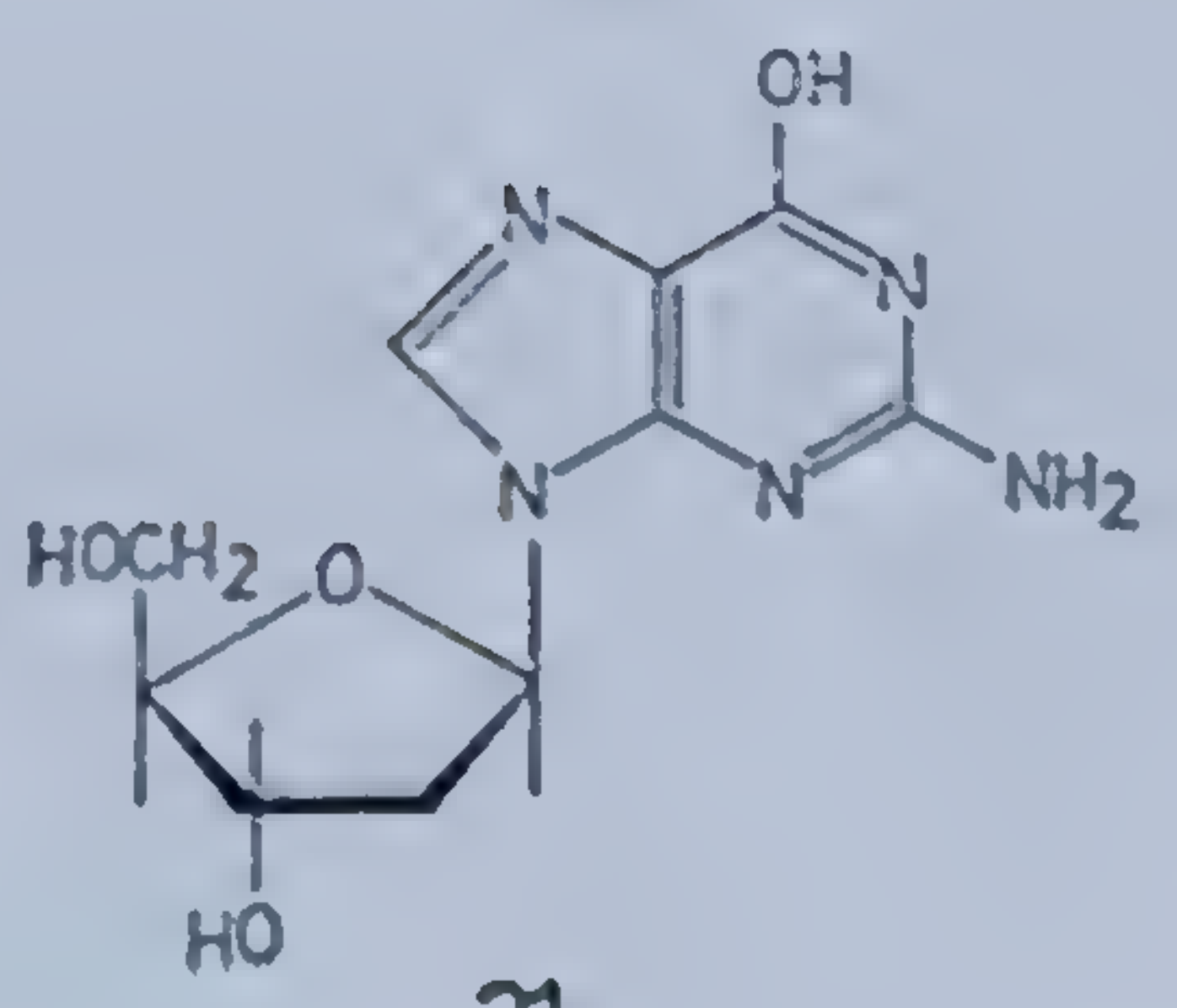
**D. mai importante.** Acizii deoxiribonucleici (DNA), care apar în nucleele celulelor, conțin drept componentă constitutivă 2-deoxi-D-riboza, care este astfel unul dintre cei mai importanți reprezentanți ai clasei. În DNA pot fi întîlnite 4 deoxinucleozide, și anume: deoxicitidina **18**, deoxitimidina **19**, deoxiadenosina **20** și deoxiguanosina **21**:



19

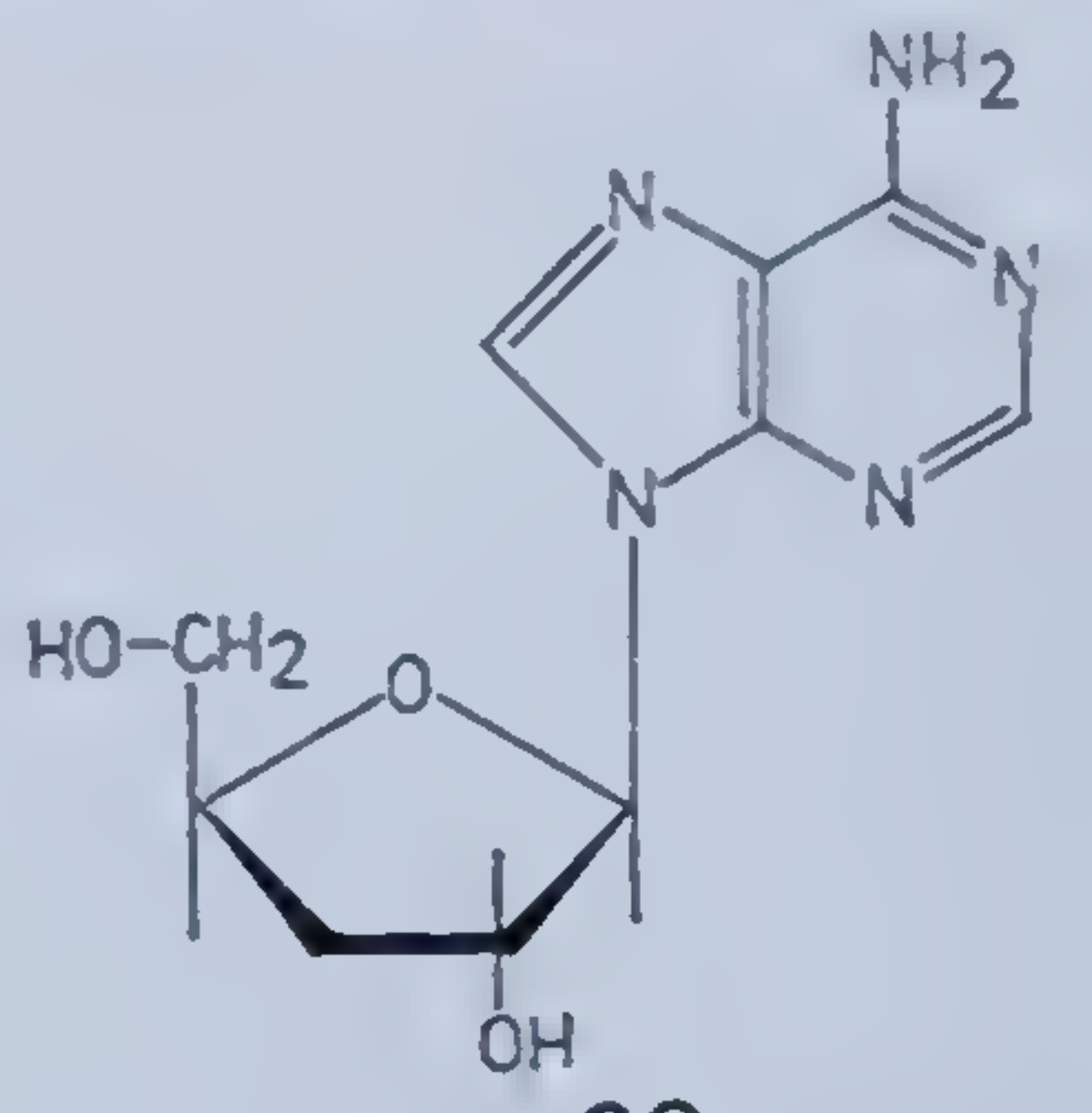


20



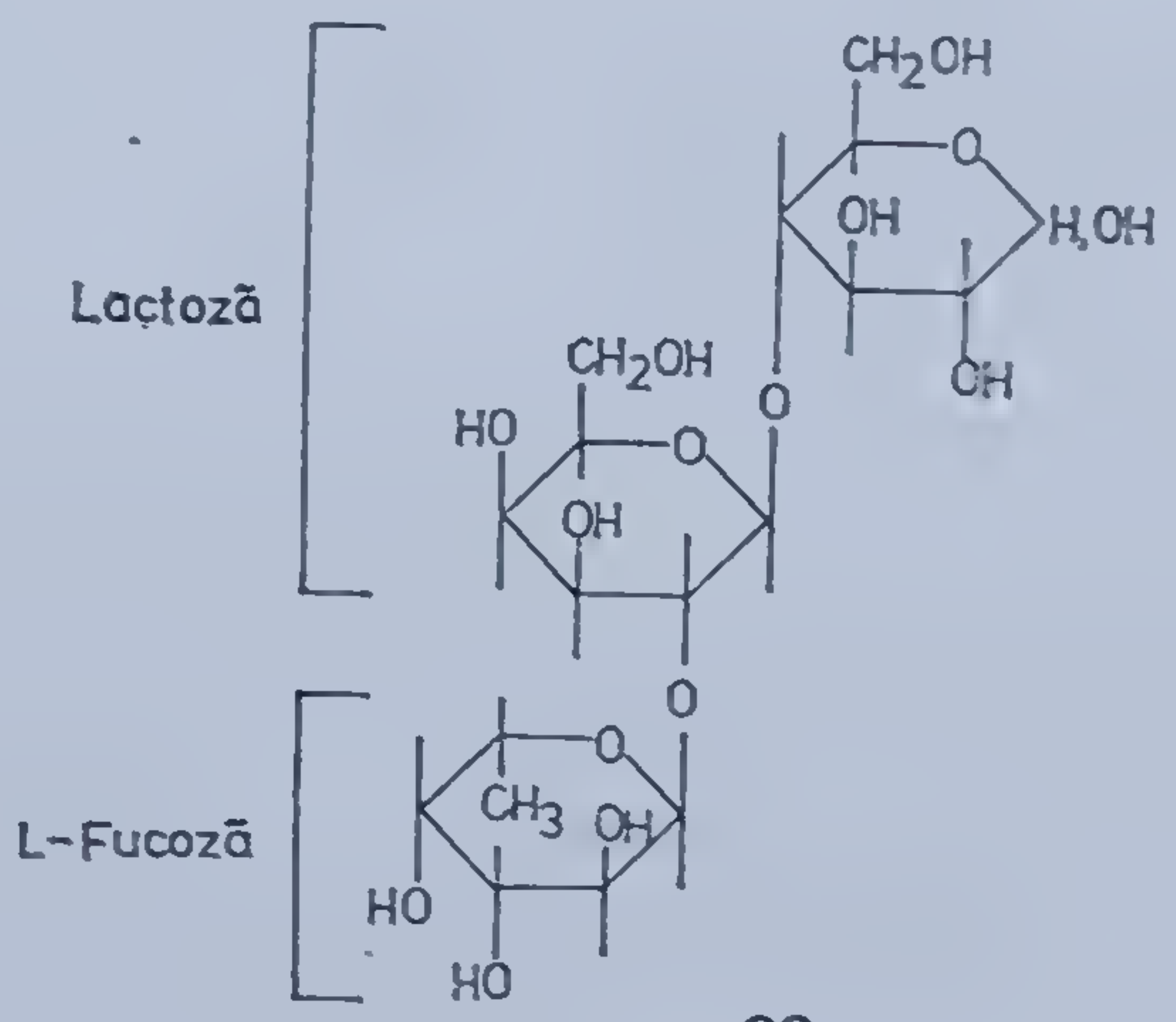
21

În natură apare și 3-deoxiriboza. Aceasta cuplată cu adenină formează cordicepina **22**, produsă de diverse specii de streptomices și care acționează ca antibiotic:

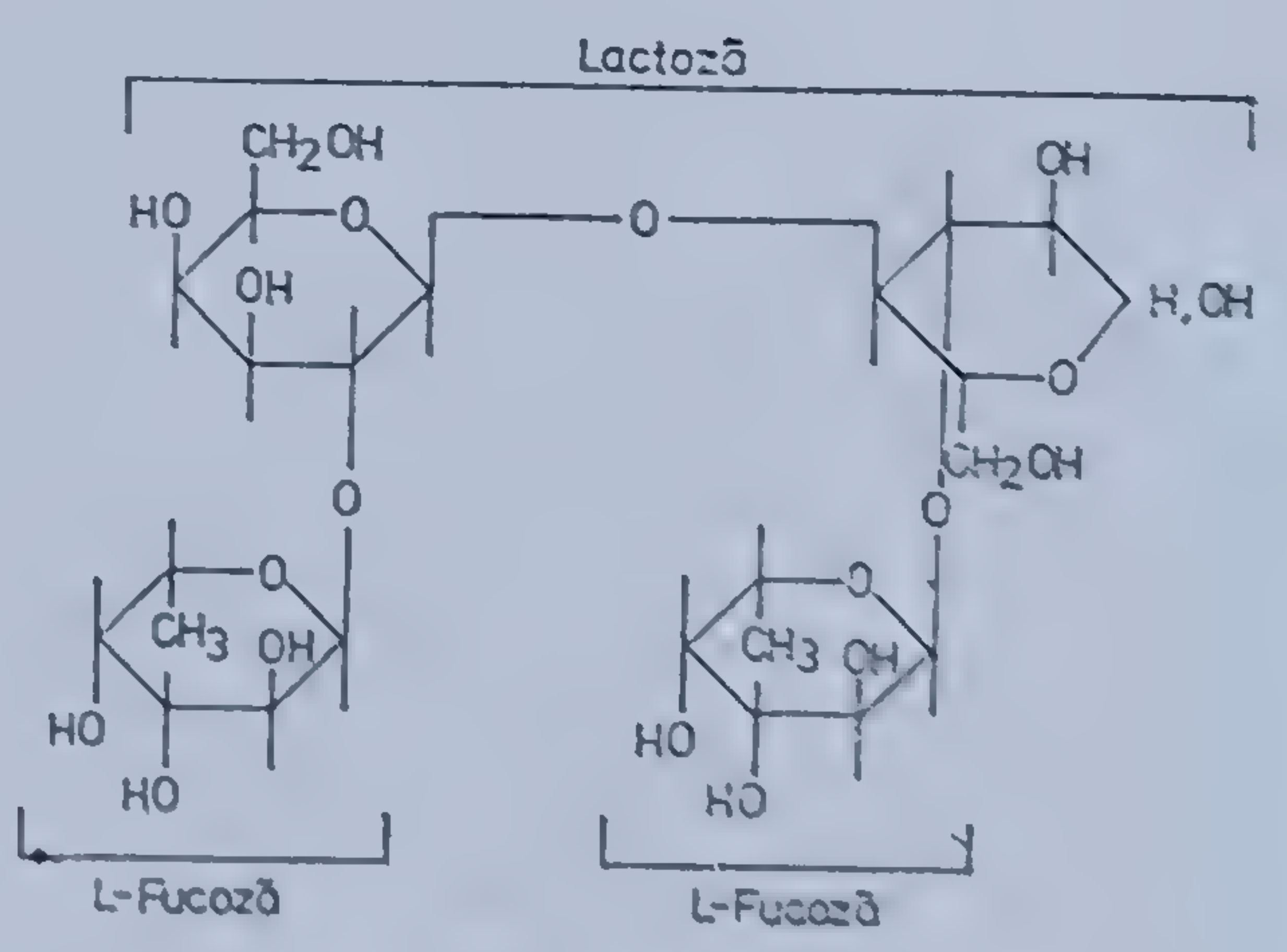


22

Un loc aparte între d., îl ocupă 6-d., numite și metil-pentoze. Cele mai importante dintre acestea sînt L-fucoza și L-ramnoza. L-Fucoza a fost identificată în laptele uman, care, spre deosebire de laptele de vacă, conține pe lîngă lactoză și o serie de oligozaharide conținînd L-fucoză. S-a stabilit structura unei trizaharide **23**, corespunzînd unei fucosil-lactoze (Kuhn, 1954) și structura unei tetrazaharide **24**, cu două resturi de fucoză legate de lactoză (Kuhn, 1958):

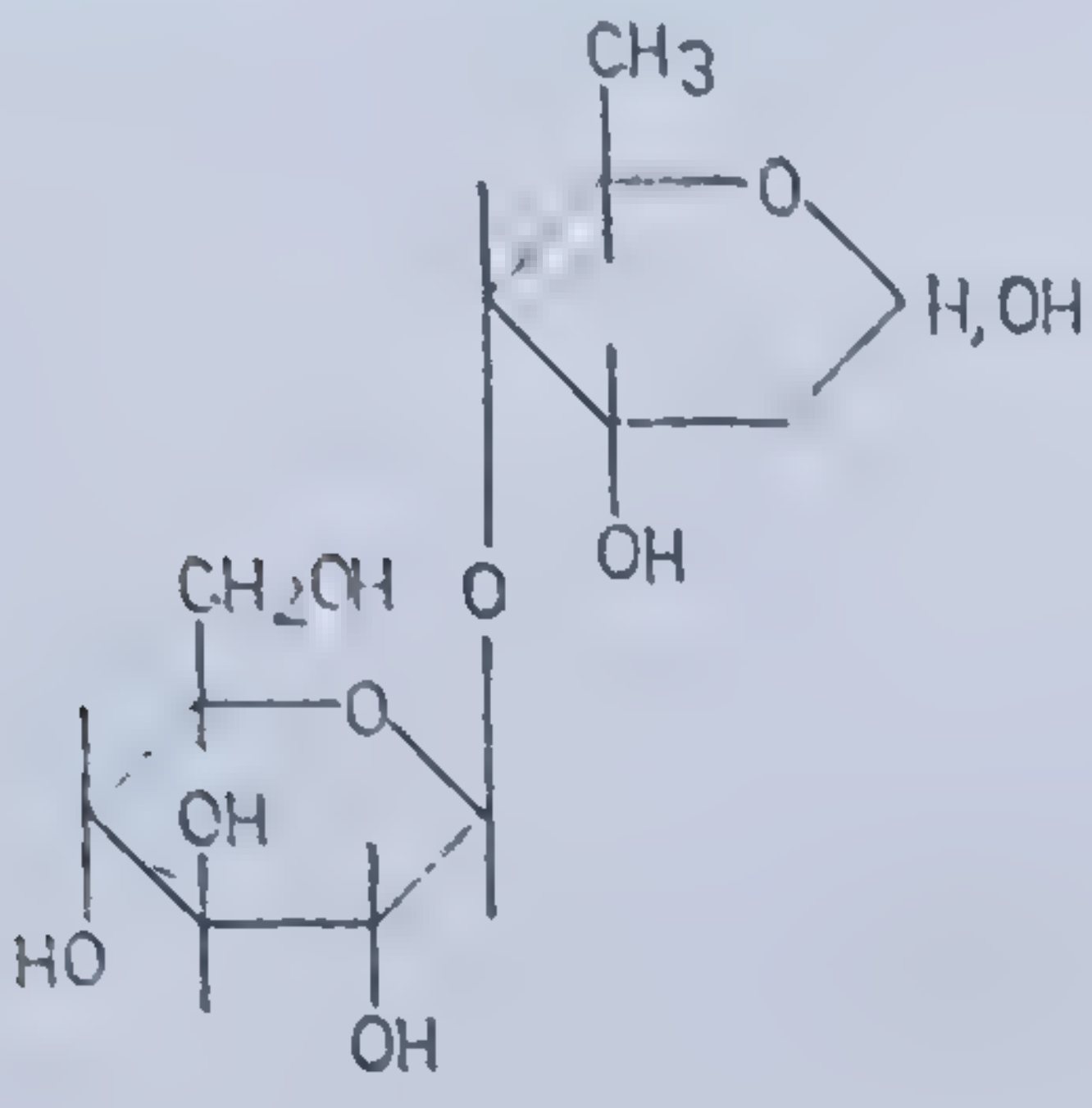


23

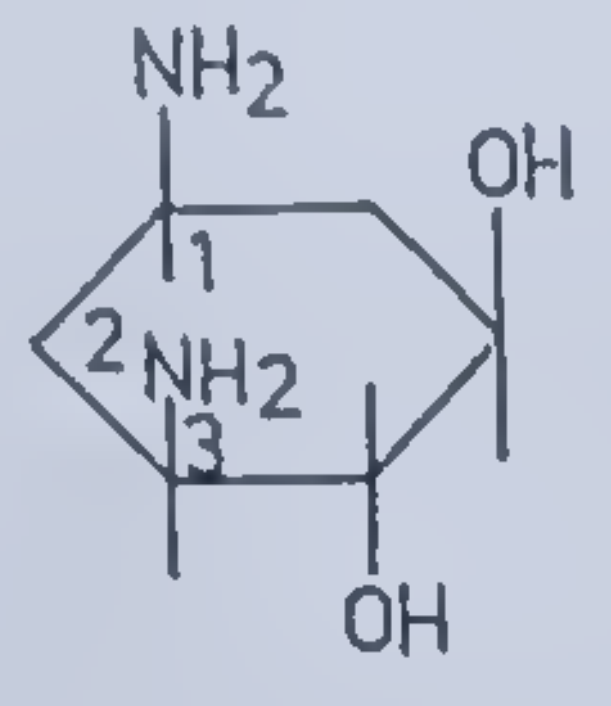


24

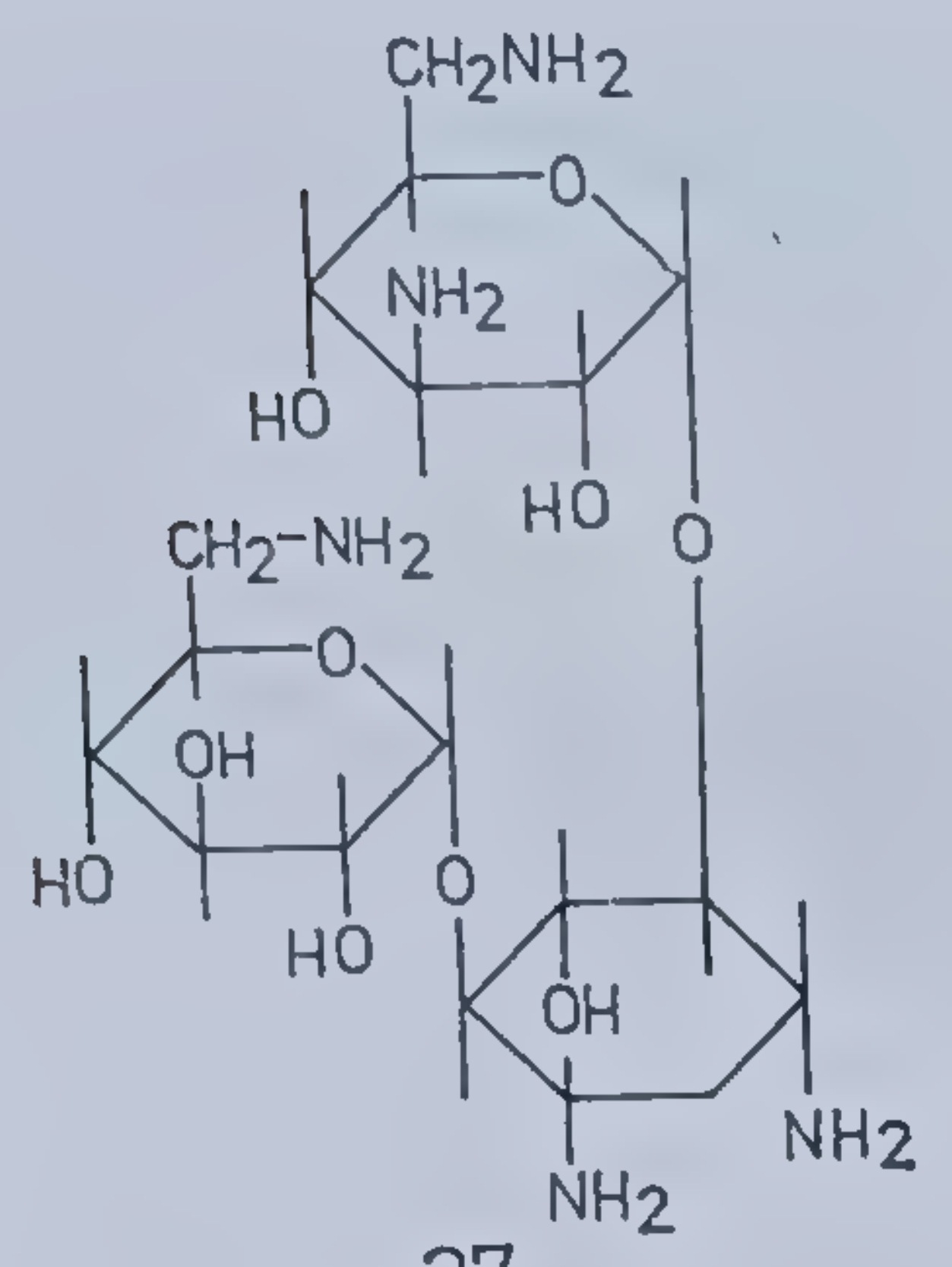
Pe lîngă metil-pentoze, în natură apar și 2,6-dideoxizaharuri, cum ar fi D(+)-digitoxoza **6** și derivatul ei metilat D(+)-cimaroza **7**. Digitoxoza s-a izolat din hidroliza unor oligozaharide, cum ar fi diglianidobioza **25**. O structură mai aparte au d. izolate din antibiotice (**9**—**12**). În antibiotice apar și alți deoxiderivați, așa-zișii aminociclitoli, cum ar fi 2-deoxistreptamina **26**, ce apare în kanamicină (**27**):



25



26



27

D. se pot combina cu alcaloizi steroidici. Astfel, din plantele tinere de cartof s-a izolat *solanina*, care este glicozida unei trizaharide numite solatrioză (sau solanoză), compusă din glucoză, ramnoză și galactoză, cu solanidină, un alcaloid steroidic.

**DEPARAFINAREA ULEIURILOR**, operație de eliminare a parafinelor solide care măresc punctul de congelare (curgere) al unor produse. Se aplică, în special, la uleiurile minerale, uneori și la motorine. Prin parafină se înțelege, în mod obișnuit, produsul comercial solid, cu p.t. 50...55°C și, în general, toate hidrocarburile solide la temperatura normală sau care precipită la răcirea țițeiului sau a unei fracții. Există: 1) parafina propriu-zisă, care se separă din fracțiile de ulei, cu viscozitate relativ mică, sub formă de cristale distincte și 2) parafina microcristalină, impropriu denumită amorfă, din uleiuri grele, din uleiul rezidual sau din diferite depuneri (în conducte și rezervoare de țiței). Aceasta din urmă se mai numește cerezină (cerezină de petrol), denumire aplicată la început produsului rezultat din rafinarea ozocheritei. Petrolatul este un amestec de parafină microcristalină și ulei obținut la deparafinarea fracțiilor mai viscoase, de consistență moale pînă la solidă, în funcție de natura și proporția celor două componente (v. *Ceruri*). Prin răcirea fracțiilor în care este conținută, parafina obișnuită cristalizează în plăci hexagonale sau ace și în alte forme nedefinite denumite malcristale, în funcție de condițiile de răcire. Parafina microcristalină se prezintă sub formă de ace fine. Parafinele compuse din hidrocarburi parafinice normale pot cristaliza sub formă de plăci sau malcristale, după temperatura și viteza de răcire, sau în ace, prin adăugarea unei proporții mici de rășini de petrol. De asemenea, parafinele alcătuite din hidrocarburi ramificate sau conținînd hidrocarburi naftenice pot cristaliza în plăci, ace sau malcristale, în funcție de condițiile de răcire. Deparafinarea se realizează prin procedeul vechi de presare și filtrare la rece, prin răcire și filtrare, respectiv centrifugare sau filtrare în solvent, prin aducție cu uree, prin hidrogenare catalitică și, eventual, prin adsorbție pe cărbune activ sau pe cale microbiologică. Prezența substanțelor rășinoase și asfaltoase îngreuiază cristalizarea parafinelor. Prin rafinare cu acid sulfuric sau pămînt decolorant, aceste substanțe sînt eliminate, iar punctul de curgere se ridică. Din punctul de vedere al operației de deparafinare, cristalele în formă de plăci sînt favorabile pentru filtrare, cele aciculare pentru sudație, iar microcristalele pentru centrifugare. Pentru procesele de deparafinare prezintă un interes deosebit solubilitatea la diferite temperaturi a parafinei în fracția respectivă de ulei. Această valoare determină legătura între conținutul de parafină a uleiului și temperatura de saturare și congelare. Solubilitatea parafinei depinde de dimensiunea particulelor solide în echilibru cu solventul saturat. La micșorarea dimensiunii particulelor solubilitatea crește. Solubilitatea parafinei în diferiți solvenți prezintă interes de ordin general, dînd indicații asupra efectului solvenților în operația de deparafinare (fig. 1). Parafinele se dizolvă mai bine în hidrocarburile alcanice și naftenice decît în cele aromatice. Solvenții polari și, mai ales, cetonele nu solubilizează decît mici proporții de parafine. Etapa preliminară cristalizării este o stare de suprasaturare suficientă ca să apară germeni și ca aceștia să se poată dezvolta. Germenul se poate forma dacă un număr de molecule ale substanței dizolvate se aglomerează într-un nucleu stabil, susceptibil de a se mări în loc de a rămîne dispersat în lichid. Formarea germenilor impune o suprasaturare, care are nevoie de o anumită energie pentru această etapă. Demarajul cristalizării poate fi provocat fie adăugind germeni de același fel ca soluția suprasaturată, fie ușurind formarea germenilor prin agitarea lichidului, printr-un șoc mecanic sau prin acțiunea unui cîmp magnetic sau electric, prin ultrasunete etc. După formarea germenilor, urmează creșterea acestora

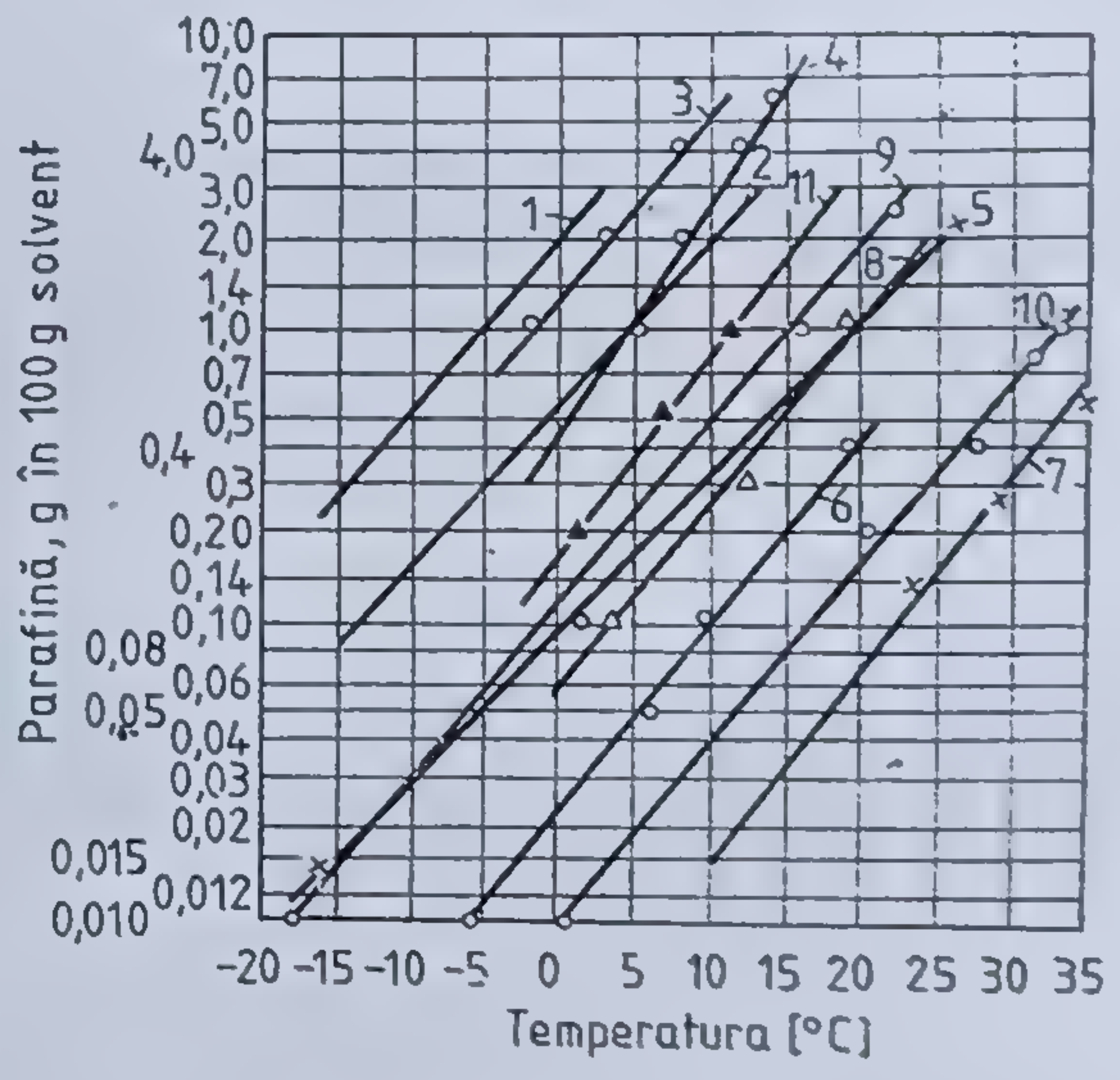


Fig. 1. Solubilitatea parafinei cu punct de topire 51,6°C în diferiți solvenți:

*1* — benzină (96...146°C); *2* — propan lichid; *3* — toluen; *4* — benzen; *5* — metil-izobutil-cetonă; *6*-metil-etil-cetonă; *7* — acetonă; *8* — amestec 70% metil-etil-cetonă și 30% benzen; *9* — amestec 40% acetonă și 60% benzen; *10* — amestec 80% acetonă și 20% benzen; *11* — amestec 40% acetonă și 60% benzen.

în cristale vizibile. Viteza de creştere a cristalelor de parafină, $V$, din soluţie, depinde de un număr de variabile:

$$V = \frac{L(C - S)}{\mu}$$

în care: $V$ este viteza de creştere a cristalelor; $L$ — constantă care depinde de concentraţia impurităţilor care influenţează cristalizarea, de viteza de răcire şi de metoda de agitare; $\mu$ — viscozitatea dinamică a mediului de cristalizare; $C$ — concentraţia parafinei; $S$ — solubilitatea parafinei în solventul folosit. Impurităţile favorizează, în general, formarea germenilor cu condiţia să aibă dimensiuni destul de reduse (în caz contrar împiedică dezvoltarea cristalelor). Incluziunea lor în cristal modifică forma cristalină a acestuia, iar depunerea pe o faţetă îi împiedică dezvoltarea normală. Prezenţa răşinilor şi asfaltenelor modifică forma cristalină. Agitarea lichidului favorizează difuziunea pînă la un anumit grad, deasupra căruia viteza de creştere a cristalelor nu mai este influenţată. O agitare prea intensă poate provoca ruperea cristalelor formate, împiedicînd realizarea mărimii şi formei dorite. Răcirea înceată favorizează creşterea cristalelor şi apariţia unei structuri convenabile. Natura solventului şi gradul de diluţie influenţează, de asemenea, cristalizarea. Cristalele pot reţine o cantitate mai mare sau mai mică de lichid. Introducerea unui solvent suplimentar, cu acţiune dizolvantă pronunţată faţă de soluţie şi mică sau chiar nulă pentru cristal, reduce incluziunea uleiului. Lichidele care se folosesc pentru **d.u.** se clasifică după efectul lor cînd sînt adăugate uleiului parafinos în următoarele categorii: diluanţii, care nu măresc proporţia fazei solide cînd cantitatea adăugată creşte; precipitanţii, care măresc cantitatea de fază solidă odată cu creşterea proporţiei lor; solvenţii, la adăugarea cărora faza solidă scade pe măsură ce proporţia de lichid introdusă creşte. Această clasificare nu este rigidă; un anumit lichid poate să se comporte în mai multe feluri şi să intre în oricare din cele trei categorii menţionate, în funcţie de natura uleiului parafinos şi de condiţiile de temperatură. Dacă se admite că uleiul şi parafina sînt două componente distincte, echilibrul sistemului constituit din uleiul parafinos şi un lichid pentru deparafinare se poate reprezenta în mod aproximativ printr-o diagramă triunghiulară. Reprezentarea cantitativă exactă a sistemului ulei-parafină-lichid (solvent, diluant sau precipitant) nu se poate însă realiza decît cu ajutorul unor figuri geometrice, greu de folosit. Deşi de un grad de precizie mai mic, reprezentarea grafică într-un singur plan este mult mai practică şi suficientă pentru scopuri tehnice.

**Deparafinarea prin presare la rece.** În această operaţie distilatul parafinos se răceşte în anumite condiţii la o temperatură convenabilă şi uleiul se filtrează apoi prin filtre-prese. Procesul se aplică de mulţi ani fără modificări esenţiale, la fracţiile uşoare de ulei parafinos, în special pentru obţinerea parafinei transparente. Uleiul rezultat la filtrare poate fi separat prin distilare în fracţii de diferite viscozităţi. Filtrabilitatea unui ulei parafinos depinde de structura cristalină a parafinei şi de viscozitatea uleiului la temperatura de filtrare. Deoarece filtrabilitatea este influenţată defavorabil de părţile mai grele, temperatura de separare a fracţiei este deseori limitată la 445°C. Din examinarea la microscopul polarizant a unor fracţii înguste şi a amestecurilor acestora, provenite din 16 ţiţeiuri româneşti, s-au constatat diferenţe apreciabile în caracteristicile fracţiilor presabile. Pe lîngă modul de fracţionare, structura cristalină a parafinei mai este influenţată şi de gradul de cracare la care este expusă materia primă în cursul distilării (prin descompunerea termică a parafinelor microcristaline se formează eventual parafine cu forme cristaline favorabile). La filtrarea distilatelor parafinoase, la temperaturi la care se formează cristale de parafină, viteza de filtrare a uleiului este influenţată de mărimea cristalelor şi a interstiţiilor dintre ele. Viteza uleiului este direct proporţională cu căderea de presiune prin turta de parafină şi cu pătratul razei medii a interstiţiilor capilare şi invers proporţională cu grosimea turtei şi viscozitatea uleiului la temperatura de presare. În mod obişnuit, se folosesc distilate cu viscozitate la 40°C pînă la cca 20 cSt, pentru a obţine un ulei deparafinat cu viscozitatea cît mai ridicată, de exemplu 35 cSt la 40°C. Viscozitatea optimă a distilatului parafinos pentru o producţie maximă de parafină şi de ulei deparafinat trebuie stabilită experimental pentru fiecare instalaţie. Distilatul parafinos se poate dilua cu o fracţie mai uşoară (benzină grea, petrol lampant sau motorină), pentru a i se reduce viscozitatea la temperatura de presare. Diluarea nu ameliorează însă filtrabilitatea unui distilat impropriu. Pe lîngă aceasta diluantul poate avea o acţiune dizolvantă apreciabilă asupra malcristalelor, ceea ce ridică punctul de curgere a uleiului. Răcirea distilatului parafinos se face de obicei în conducte concentrice, cea interioară de 6″, iar cea exterioară de 8″. În conducta interioară, prin care se pompează distilatul parafinos, este montat un sistem de răzuire a pereţilor în formă de şurub elicoidal (sau bandă spirală), care înlesneşte circulaţia materialului parafinos. Viteza de răcire poate trece de 1°C min, dar în general ea este mai mică. Filtrele-prese sînt de obicei compuse din 500 plăci circulare, cu diametrul de 1 200 mm, acoperite cu pînză. Între plăci este prevăzut un spaţiu de 12 mm pentru formarea turtei de parafină, fie prin modul de construcţie al plăcilor, fie prin intercalarea de cercuri metalice. Uleiul răcit se pompează printr-un canal cilindric central, care traversează filtrul pe toată lungimea sa şi umple spaţiul dintre pînze. Capacitatea de filtrare a plăcilor depinde de conţinutul de parafină al distilatului parafinos. La un conţinut ridicat de parafină (20 %) se foloseşte o placă de 1 200 mm pentru 80 l distilat parafinos pe zi; la un conţinut de 10 % parafină prelucrarea se poate dubla. Aceste valori sînt suficiente pentru a permite să se includă şi prelucrarea uleiului rezultat la sudaţia parafinei, care se întoarce la presare.

**Deparafinarea cu solvenţi.** Prin adăugarea de diluanţi viscozitatea uleiului se reduce, iar densitatea soluţiei de ulei devine mai mare sau mai mică faţă de aceea a parafinei. Prin aceasta se favorizează formarea cristalelor de parafină şi separarea lor de soluţia de ulei. Deoarece o parte din lichid aderă la cristalele de parafină (prin umectare şi solventare) şi umple spaţiile dintre ele, se înţelege că prin diluare se reduce totodată cantitatea de ulei rămasă în parafină. Operaţia industrială de deparafinare se face prin dizolvarea materiei prime în solvent, răcirea soluţiei şi separarea cristalelor de parafină prin filtrare sau prin centrifugare. Solvenţii pentru separarea parafinei prin cristalizare trebuie să fie complet miscibili cu uleiul la temperatura de separare şi să nu dizolve cristalele de parafină. Cristalizarea parafinei trebuie să se facă într-o formă uşor de eliminat prin mijloace mecanice. La o temperatură nu prea ridicată peste cea de deparafinare, solventul trebuie însă să dizolve complet parafina (şi uleiul). Solventul trebuie să fie uşor de recuperat din ulei şi din parafină, să se poată separa uşor de apă, să nu aibă acţiune chimică asupra uleiului şi parafinei, să nu fie coroziv, nici toxic, căldura specifică şi cea de vaporizare să fie mici, să fie uşor de procurat şi la un preţ scăzut. **D.u.** se poate face cu un singur solvent sau cu un amestec de mai mulţi solvenţi. Folosirea unui solvent unic prezintă unele avantaje, dar deparafinarea nu poate fi condusă decît prin raţia de solvent şi temperatură. Folosind amestecuri de solvenţi, caracteristicile de solubilitate se pot modifica în funcţie de compoziţia solventului; în felul acesta nu mai sînt necesare temperaturi foarte scăzute. Totodată se pot realiza condiţii de lucru mai variate, ceea ce permite o mai mare flexibilitate în operaţia de deparafinare. Amestecurile de solvenți conțin în mod normal două componente : solventul propriu-zis și un antisolvent. Solventul propriu-zis este miscibil cu uleiul în orice proporție și are o bună acțiune dizolvantă pentru parafină. De obicei, forma cristalelor de parafină care se separă din acest solvent nu este favorabilă pentru filtrare. Antisolventul are o acțiune dizolvantă limitată asupra uleiului și foarte slabă asupra parafinei ; cristalele formate de parafină sînt însă ușor filtrabile. Antisolvenții sînt constituiți în general din cetone, iar solvenții mai ales din benzen și toluen. Pentru **d.u.** a fost propus un mare număr de amestecuri de solvenți. Unele din aceste amestecuri permit să se facă o extracție sau dezasfaltare prealabilă cu solventul respectiv, urmată de deparafinarea rafinatului după ce acesta se amestecă cu celălalt solvent. Dintre solvenții recomandați, în instalațiile industriale se întrebuințează numai benzina, propanul, amestecurile de benzen și toluen (sau numai toluen) cu acetonă sau metil-etil-cetonă, metil-izobutil-cetona, propena-acetona, solvenți clorurați. La deparafinarea cu solvenți se admit următoarele viteze de răcire a soluțiilor :

*Tabelul 1*

| Solventul | Viteza de răcire, °C/h |
|---|---|
| Benzină | 2,5...5 |
| Propan lichid | 90...120 |
| Acetonă-aromatice | 60...80 |
| Metil-etil-cetonă-aromatice | 90...120 |

*Deparafinarea prin centrifugare.* Se aplică în cazul unor solvenți clorurați, precum și în metoda mai veche de deparafinare cu benzină. Deparafinarea în amestec cu benzină s-a aplicat uleiurilor reziduale și distilatelor grele care nu conțin parafină cristalizabilă în plăci ușor presabile. Punctul de curgere a uleiului deparafinat cu benzină este cu 10...15°C mai ridicat decît temperatura de centrifugare ; acest decalaj poate fi însă chiar și mai mare. Dintre solvenții clorurați tricloretena (cu densitatea 1,4556 la 25°C) și dicloretanul (cu densitatea 1,2569 la 20°C) permit să se obțină soluții de ulei cu densitate mare, ceea ce înlesnește separarea parafinei prin centrifugare. Soluția de ulei poate fi însă deparafinată și prin filtrare. Într-un procedeu se întrebuințează un amestec de solvenți, din care face parte benzenul în amestec cu dicloretanul, cu tricloretena sau cu tetraclorura de carbon, în astfel de proporții încît soluția de ulei să fie mai grea decît parafina. Punctul de curgere a uleiului deparafinat este cu aproximativ 5...8°C mai ridicat decît temperatura de centrifugare. Din cauza densității mari a soluției față de aceea a petrolatului, separarea celor două faze se face la o turație mai mică (8 000—9 000 rot/min) decît în cazul benzinei. Eliminarea solventului din ulei și din petrolat se face prin distilare. Solvenții clorurați au tendință de descompunere și hidrolizează în prezența aburului folosit la distilare, cu formare de acid clorhidric.

*Deparafinarea prin filtrare.* Filtrarea în prezența solvenților constituie un procedeu mai avantajos decît centrifugarea ; alegerea solvenților se face numai pe criterii de solubilitate a componentelor și de cristalizare a parafinei, fără a ține seamă de densitate. Totodată, procedeul se poate aplica uleiurilor de orice viscozitate, precum și la dezuleierea parafinei și a petrolatului. Ca și în cazul deparafinării prin presare, forma cristalelor de parafină are o importanță deosebită asupra filtrării. În afară de natura solventului, forma cristalelor depinde de condițiile de precipitare, de temperatura de amestecare, de proporția de solvent, de condițiile de răcire, precum și de prezența inhibitorilor de cristalizare, cum sînt substanțele rășinoase-asfaltoase. Filtrarea se efectuează prin filtre rotative care, după modul lor de funcționare, sînt de două feluri : cu presiune sau cu vid. În principiu diferența între ele este mică, primele funcționează cu o ușoară presiune, iar celelalte prin aspirație. Filtrele cu vid se folosesc la deparafinarea cu cetone, iar cele cu presiune la deparafinarea cu propan. Influența solventului se manifestă asupra vitezei de filtrare admisibilă și conținutului de ulei din faza solidă. De exemplu, amestecul acetonă-aromatice permite viteze de filtrare mici (0,03—0,05 $m^3/m^2 \cdot h$), față de 0,075—0,125 $m^3/m^2 \cdot h$ în cazul propanului lichid și de 0,060—0,150 $m^3/m^2 \cdot h$ pentru amestecul metil-etil-cetonă cu hidrocarburi aromatice. Pentru a obține un petrolat cu un conținut cît mai redus de ulei, operația de filtrare trebuie astfel condusă încît în zona de uscare tot uleiul să fie aspirat în interiorul tobei, înainte ca să ajungă compartimentul respectiv în zona de suflare. Acetona a fost prima cetonă folosită în amestec cu benzenul pentru deparafinare prin filtrare. Deparafinarea cu acetonă-benzen se aplică mai ales la distilatele cu viscozitate mică sau mijlocie. Uleiurile grele și reziduale necesită o proporție prea mare de solvent și prezintă o viteză de filtrare mică. Rezultate mai bune se obțin însă cu metil-etil-cetonă (MEC) în amestec cu benzen și toluen (25—50% MEC, restul fiind aromatice). Prin modificarea compoziției solventului se pot realiza condițiile favorabile pentru **d.u.** cu diferite caracteristici (viscozitate, conținut de parafină etc.) (tabelul 2). Pe plan mondial instalațiile industriale de deparafinare cu MEC sînt cele mai utilizate (fig. 2). Capacitatea de prelucrare zilnică a unei instalații ajunge pînă la 800 t pentru uleiurile ușoare și 600 t pentru cele reziduale. În tabelul 2 sînt prezentate rezultatele obținute la deparafinarea unor uleiuri cu metil-etil-cetonă în amestec cu benzen-toluen. În ceea ce privește cetonele superioare, este de remarcat metil-izobutil-cetona (MIBC) care se folosește ca solvent unic și, ca atare, simplifică operațiile față de un solvent dublu. Totodată, MIBC prezintă un decalaj foarte mic sau chiar nul, între temperatura de filtrare și punctul de curgere a uleiului deparafinat. Între avantajele oferite de MIBC se menționează : căldura mică de vaporizare, presiunea mică de vapori la temperatura normală, lipsa de toxicitate și corozivitate. Propanul a fost mult folosit ca solvent de deparafinare. În prezent mai există încă multe instalații de acest fel. Față de deparafinarea cu MEC-benzen-toluen, propanul oferă în primul rînd avantajul unui solvent unic, obținut în multe rafinării la un preț scăzut. Propanul

*Tabelul 2*

**Parametrii tehnologici uzuali la deparafinarea uleiurilor cu amestec de metil-etil-cetonă și benzen-toluen**

| Parametri | | Valori uzuale |
|---|---|---|
| Compoziția solventului | MEC, % | 35—50 |
| | benzen-toluen | 0,4/1—2,5/1* |
| Conținut de apă în solvent, % | | 0,3—0,5 |
| Rația de solvent, % vol. | diluție | 100—500 |
| | spălare | 80—100 |
| | diluarea turtei | 30—50 |
| Viteza de răcire, °C/h | | 90...120 |
| Viteza de filtrare, $m^3/m^2 \cdot h$ | | 0,06—0,150 |
| Decalajul de temperatură, °C | | 3—10 |
| Ulei în faza solidă separată, % | | 4—20 |

* De obicei, benzenul este înlocuit cu toluen, mai favorabil pentru filtrare și mai puțin toxic.

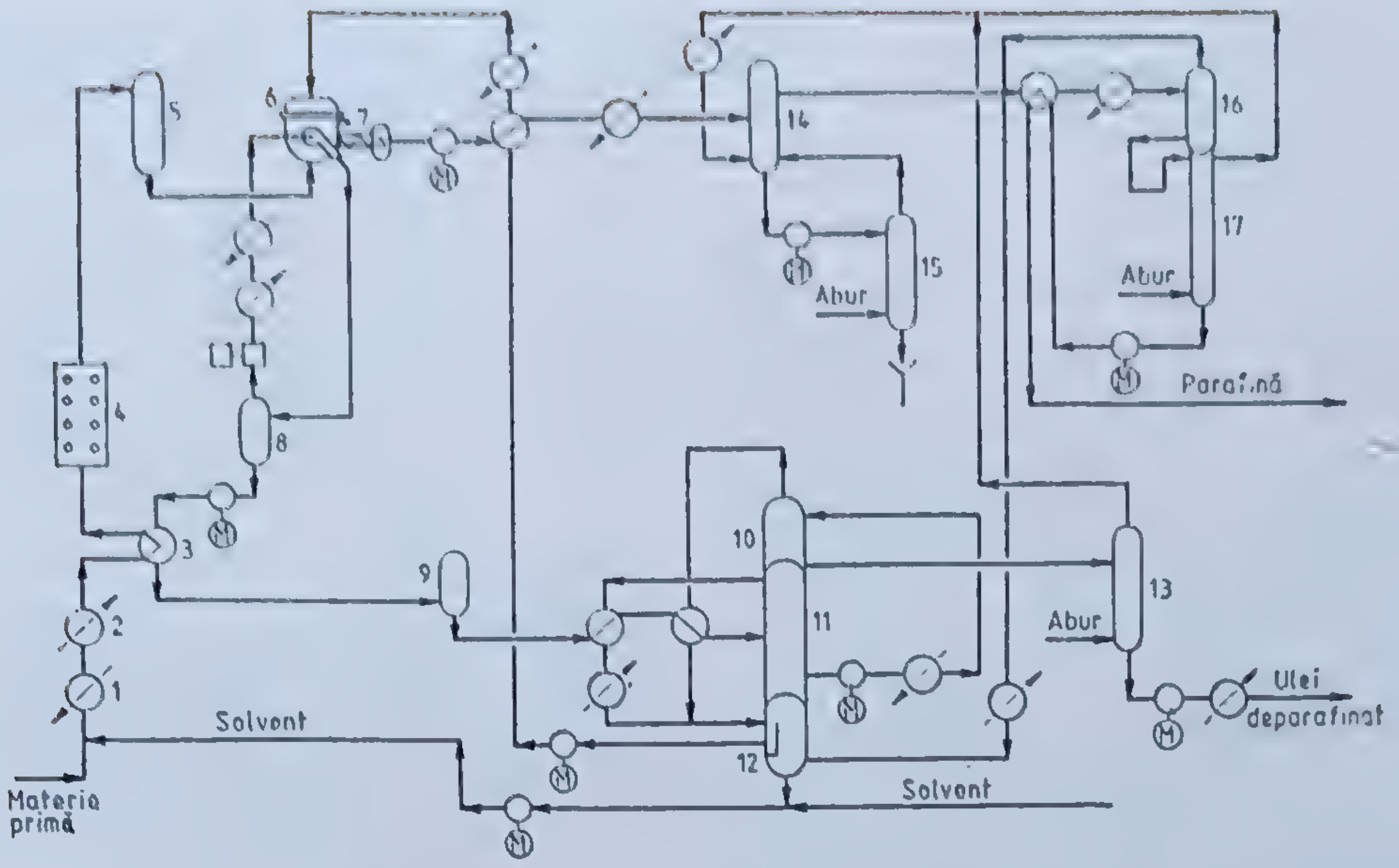


Fig. 2. Schema tehnologică a unei instalații de deparafinare cu metil-etil-cetonă și hidrocarburi aromatice:
*1* — încălzitor; *2* — răcitor; *3* — schimbător cu filtru rece; *4* — cristalizator; *5* — recipient pentru alimentarea filtrului; *6* — filtru rotativ; *7* — transportor elicoidal; *8* — recipient cu vid pentru filtrat; *9* — rezervor tampon pentru filtrat; *10* — evaporator la presiune înaltă pentru filtrat; *11* — evaporator la joasă presiune; *12* — acumulator de solvent; *13* — striper pentru ulei deparafinat; *14* — vas pentru soluția de parafină și decantarea apei; *15* — coloană pentru recuperarea solventului; *16* — evaporator de solvent pentru parafină; *17* — striper de parafină.

*Tabelul 3*

**Deparafinarea unor uleiuri cu metil-etil-cetonă în amestec cu benzen-toluen**

| Condiții de deparafinare și caracteristici | Uleiuri distilate | | | Uleiuri reziduale | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| *Materie primă* | | | | | | |
| Densitate la 15°C | 0,871 | 0,855 | 0,886 | 0,885 | 0,886 | 0,905 |
| Viscozitate la 100°C, cSt | 5,74. | 3,51 | 7,75 | 21,58 | 13,75 | 28,07 |
| Cocs Conradson, % | — | 0,01 | 0,10 | 0,32 | 1,40 | 1,35 |
| Punct de curgere, °C | +35 | +21 | +38 | +46 | +7 | +45 |
| *Deparafinare* | | | | | | |
| Rație solvent/ulei, vol. | 3,7/1 gr. | — | 2,5/1 | — | — | 4/1 |
| Compoziția solventului, %: | | | | | | |
| MEC | 50 | 40 | 35 | 50 | 40 | 35 |
| Benzen și toluen | 50 | 60 | 65 | 50 | 60 | 65 |
| Temperatura de filtrare, °C | −16 | −23 | −18 | −23 | −23 | −18 |
| *Ulei deparafinat* | | | | | | |
| Randament, % gr. | 81,7 | 82,0 | 76,5 | 82,2 | 85,5 | 80,0 |
| Densitate la 15°C | 0,877 | 0,870 | 0,900 | 0,888 | 0,891 | 0,914 |
| Viscozitate la 100°C, cSt | 5,87 | 4,19 | 9,00 | 22,06 | 14,16 | 33,85 |
| Indice de viscozitate | 101 | 100 | 82 | 90 | 98 | 81 |
| Cocs Conradson, % | 0,065 | 0,03 | 0,15 | — | 1,42 | 1,6 |
| Punct de curgere, °C | −11 | −18 | −16 | −18 | −21 | −15 |

prezintă o acțiune dizolvantă foarte slabă pentru parafină și o viscozitate deosebit de mică a soluțiilor cu uleiurile parafinoase la temperatură joasă. Reducerea viscozității este mult mai accentuată în cazul propanului decît cu alți solvenți. Această proprietate permite viteze de filtrare mai mari la temperaturi joase, sau proporții mai mici de propan pentru un anumit debit de filtrare. Răcirea soluției de ulei-propan se realizează prin simpla vaporizare la presiune scăzută a unei părți a propanului din soluție. În prealabil se face însă o răcire cu soluție filtrată rece, prin schimb de frigorii. Propanul este un mediu de răcire practic la fel de eficace ca amoniacul. Mica diferență în efectul de răcire prin evaporare adiabatică în favoarea amoniacului este compensată și depășită prin răcirea directă cu propan. Deparafinarea cu propan prezintă însă și dezavantaje. Propanul nu este un solvent foarte selectiv, iar temperatura de deparafinare trebuie să fie destul de coborîtă pentru a compensa solubilitatea relativ ridicată a parafinei în propan. Decalajul dintre temperatura de filtrare și punctul de curgere a uleiului deparafinat este de 8...14°C pentru distilatele parafinoase ușoare, de cca 15°C pentru uleiurile de motoare și mai mare pentru uleiurile grele și reziduale (tabelul 4). Folosirea unui amestec de propenă-acetonă în locul propanului ar mări viteza de filtrare și micșora decalajul dintre temperatura de filtrare și punctul de curgere a uleiului deparafinat. În ultimii ani s-a extins aplicarea procedeului de deparafinare prin filtrare cu amestec de 1,2-dicloretan și cu clorură de metilen, care prezintă o flexibilitate mare. Primul solvent este un precipitant al parafinei, iar clorura de metilen este un solvent pentru ulei. Amestecul folosit, constă de obicei din 50—70% vol. dicloretan; cu cît viscozitatea fracției supuse la deparafinare este mai mare, trebuie mărită proporția de clorură de metilen (cca 50%), pentru a evita, la temperaturi scăzute, separarea a două faze lichide. Rația de solvent variază de la 3/1 (în volume) pentru uleiuri ușoare pînă la 5/1 pentru uleiuri grele. Se obține, în general, un decalaj mic între temperatura de filtrare și punctul de curgere a uleiului (1...4°C) și un conținut redus de ulei în gaci (cca 6%).

*Tabelul 4*

**Parametri uzuali la deparafinarea uleiurilor cu propan lichid**

| Parametri | | Valori uzuale |
|---|---|---|
| Rația de solvemt, % gr. | diluție | 80—180 |
| | spălare | 20—30 |
| | diluarea turtei | 10—15 |
| Viteza de răcire, °C/h | | 90...120 |
| Viteza de filtrare, $m^3/m^2 \cdot h$ | | 0,075—0,125 |
| Promotor de filtrare, % | petrolat | 3 |
| | alchilnaftalină | 0,3 |
| Decalajul de temperatură, °C | | 15...20 |
| Ulei în faza solidă separată, % | | 15—20* |
| Presiunea, bar | sistemul de recuperare | 14—25 |
| | stripare | 0,3—4,4 |
| | filtrare | ~0,5 |
| Pierderi, % | | 0,2—1 |

* În unele cazuri, prin folosirea promotorilor de filtrare și prin mărirea rației de spălare, 6—8%.

**Deparafinarea combinată cu extracția sau dezasfaltarea.** Se poate efectua succesiv cu un singur solvent sau cu un amestec de doi solvenți. Metoda prezintă avantajul de a evita evaporarea solventului după prima operație și diluarea rafinatului cu un alt solvent. Dioxidul de sulf și benzenul este singurul amestec care a fost folosit pe scară industrială pentru extracție și deparafinare. Dintre toți solvenții încercați sau propuși pentru operația dublă de extracție sau dezasfaltare-deparafinare, singur propanul este folosit în prezent pe scară industrială.

**Deparafinarea cu uree.** Deparafinarea cu uree se bazează pe formarea la temperatura normală, în anumite condiții, a unor complecși cristalini cu parafinele cu lanț lung, complecși denumiți aducți. Ureea formează aducți și cu alte substanțe în afară de parafine (v. *Aduct*). Tioureea formează de asemenea aducți, dar mai ales cu compuși care conțin catene ramificate sau cicluri. În cazul ureei, formarea și stabilitatea aducților sînt favorizate de creșterea lanțului parafinic drept. Pe măsură ce catene și cicluri sînt adăugate moleculei, lanțul drept trebuie să fie mai lung pentru ca aductul să se poată forma. În cazul hidrocarburilor normale (cu $n$ atomi de carbon în moleculă) raportul molar $m$ dintre uree și hidrocarbura din aduct se poate reprezenta prin relația: $m = 0{,}65\,n + 1{,}5$. Aducția cu uree decurge conform următoarelor reacții de echilibru:

$$\text{uree}_s \rightleftarrows \text{uree}_d \tag{1}$$

$$n\text{-parafină}_{s\ \text{sau}\ l} \rightleftarrows n\text{-parafină}_d \tag{2}$$

$$\text{uree}_d + n\text{-parafină}_d \rightleftarrows \text{aduct}_d \tag{3}$$

$$\text{aduct}_d \rightleftarrows \text{aduct}_s \tag{4}$$

în care indicii $s$, $l$ și $d$ desemnează fazele solide, lichide și dizolvate. Echilibrul care controlează aducția este reprezentat de ecuația (3), pentru care constanta de echilibru este:

$$K = \frac{[\text{aduct}_d]}{[\text{uree}_d]\,[n\text{-parafină}_d]}$$

În parantezele drepte sînt notate activitățile substanțelor respective. Pentru a favoriza formarea aductului este necesar ca ureea să fie în soluție într-un activator, cum ar fi alcoolul metilic, metil-etil-cetona etc. Natura și concentrația activatorului trebuie să fie astfel alese, încît să se poată forma aductul în stare solidă. Pentru obținerea aductului se lucrează de obicei la temperatura normală, aducții ureei fiind suficient de stabili pentru a da randamente mari, iar viteza de reacție este destul de mare. În general, un timp de reacție de cîteva ore este suficient pentru formarea aducților cu uree ai parafinelor normale. Cantitatea necesară de uree trebuie să fie puțin mai mare decît 3,5 g pentru un 1 g parafină, în scopul menținerii unei soluții saturate pe toată durata perioadei de reacție. În cazul hidrocarburilor care formează aducți mai puțin stabili, poate să fie nevoie de un raport de cîteva ori mai mare decît 3,5 pentru obținerea unei reacții cantitative. Unele fracții de țiței necesită trei sau chiar mai multe tratamente pentru a asigura o aducție completă, probabil din cauza instabilității complecșilor respectivi sau prezenței unor „inhibitori". Însămînțarea cu o mică proporție de aduct, proaspăt preparat, înlătură adesea influența acestor substanțe. Diluarea amestecului uree-activator-hidrocarburi cu un solvent inert reduce randamentul de aduct. Totuși, în prezența unei mici cantități de uree solidă, așa cum se cere pentru bune rezultate, o oarecare diluare este utilă pentru a permite agitarea necesară. După filtrare, aductul trebuie spălat bine, pentru eliminarea soluției mamă. Pentru a împiedica disocierea aductului, spălarea trebuie făcută la temperaturi joase cu un lichid care să nu dizolve ureea. Descompunerea aducților se face de obicei cu apă fierbinte. În felul acesta se formează la suprafața apei un strat de hidrocarburi care se pot separa cu ușurință. Deparafinarea cu uree se practică din 1950, cînd s-a construit prima instalație industrială pentru obținerea uleiurilor albe (farmaceutice etc.), cu punct de tulburare foarte scăzut. O altă instalație, destinată deparafinării motorinei și uleiului de fuse (capacitate anuală 18 000 t) folosește schema din fig. 3. Într-o altă instalație (40 000 t/an) se face d.u. ușoare, pentru transformatoare, producerea frigului, motoare pentru regiunile arctice. Procedeul Edeleanu (soluție saturată de uree, clorură de metilen ca diluant) este aplicat în opt țări. Prima instalație în sistem continuu de deparafinare cu uree (150 000 t/an) a intrat în funcțiune în 1975. Deparafinarea cu uree are aplicabilitate mai ales la uleiurile fluide, pentru realizarea unor puncte de curgere foarte joase.

**Deparafinarea în prezență de adaosuri.** În procesul de deparafinare se observă un conținut prea mare de ulei în gaci, în detrimentul randamentului de ulei deparafinat. Acest fenomen este atribuit unei solvatări a cristalelor de parafină care, aglomerate sub efectul presiunii, formează un gel prin care uleiul nu mai filtrează. Dacă sînt prezente anumite substanțe tensio-active, acestea sînt adsorbite la suprafața cristalelor incipiente și împiedică solvatarea lor. Substanțele active din această categorie sînt solubile în ulei și pot fi numite promotori de deparafinare. Prin schimbarea formei cristaline a parafinelor, promotorii pot oferi unul sau mai multe din următoarele avantaje: creșterea vitezei de filtrare; randament mai mare de ulei deparafinat; conținut mai mic de ulei în gaci; reducerea solventului de diluție. Rolul promotorilor nu este bine precizat, cu atît mai mult că ei fac parte din grupe foarte variate de substanțe chimice. Varietatea mare a substanțelor cu acțiune favorabilă se explică și prin faptul că fiecare materie primă răspunde unui anumit promotor. Se folosesc proporții pînă la 1%. Dintre substanțele folosite sau recomandate ca promotori de deparafinare se menționează naftalina alchilată cu parafina (v. *Aditivi pentru uleiuri*), diferiți polimeri și copolimeri, extracte aromatice, poliolefine, bentonite etc. De exemplu, la deparafinarea cu propan cristalele de parafină nu au caracteristici atît de favorabile pentru filtrare ca în cazul folosirii cu MEC. De aceea se folosește în acest scop, alchilnaftalina, un polimetacrilat etc.

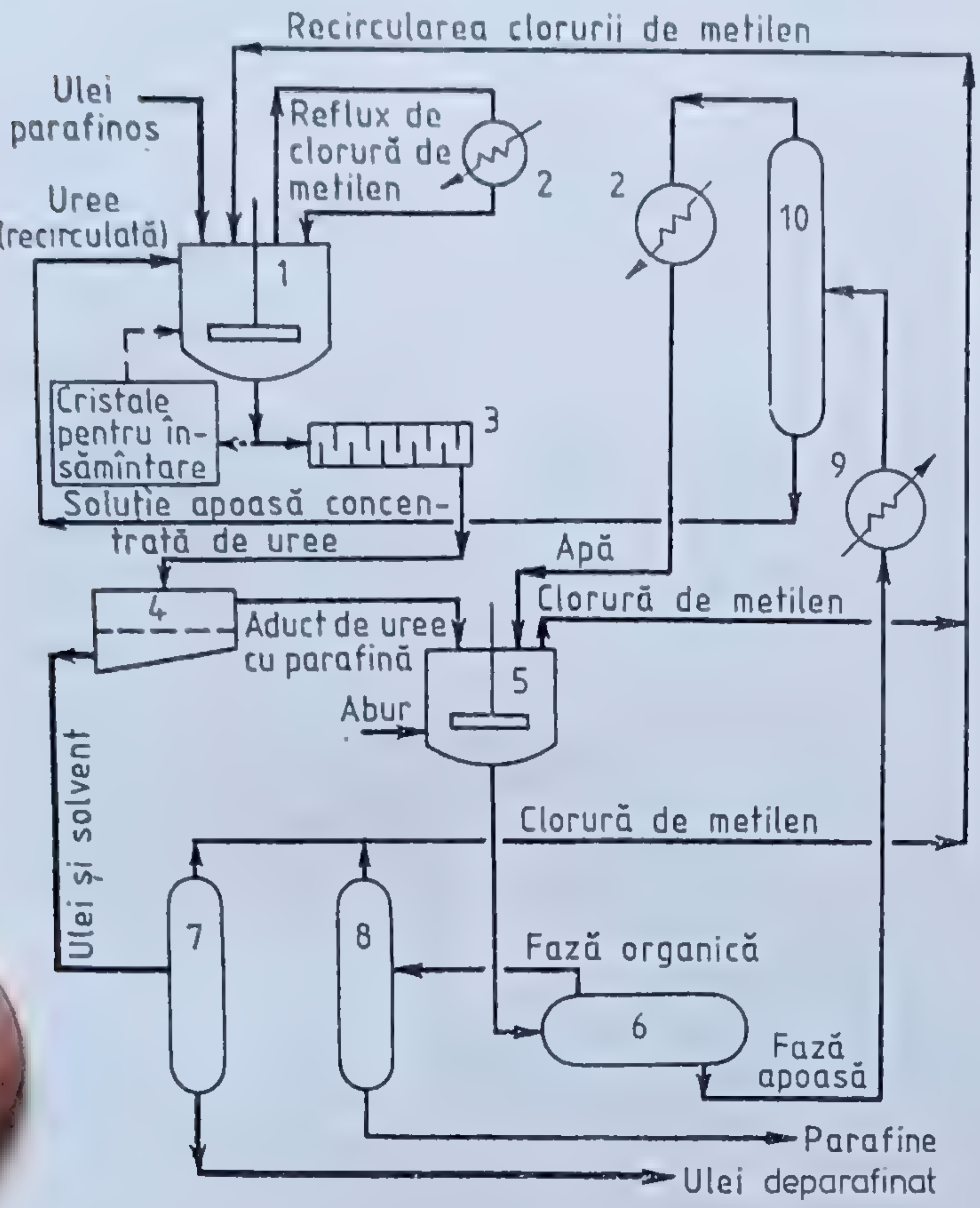


Fig. 3. Schema tehnologică a unei instalații de deparafinare a uleiurilor cu aducți de uree la temperatura normală: *1* — reactor : *2* — condensatoare; *3* — conductă cu șicane; *4* — filtru; *5* — vas pentru descompunerea aducților; *6* — separator; *7* — coloană pentru recuperarea solventului din ulei; *8* — coloană pentru recuperarea solventului din parafină; *9* — încălzitor : *10* — coloană de concentrare.

**Deparafinarea prin hidrogenare catalitică.** Catalizatorul folosit în acest scop trebuie să fie selectiv pentru parafinele care trebuie îndepărtate și, totodată, să fie un catalizator de hidrocracare activ. Ambele condiții sînt satisfăcute de un catalizator de platină-hidrogen-mordenită. Deparafinarea catalitică necesită temperaturi și presiuni relativ ridicate, în limitele de temperatură de 300...420°C, iar presiunea parțială a hidrogenului între 35—210 bar. Parametrii procesului depind de natura materiei prime și de gradul de deparafinare dorit. Caracteristicile importante ale materiei prime sînt conținutul de parafină, intervalul de distilare și conținutul de sulf și azot. Dacă acestea cresc, trebuie mărit gradul de severitate al procesului. Comparativ cu deparafinarea convențională cu solvenți, indicele de viscozitate este mai mic în cazul uleiurilor deparafinate catalitic. Deparafinarea catalitică îndepărtează majoritatea parafinelor normale sau puțin ramificate, deci și pe acelea cu masă moleculară mai mică (parafine moi), care sînt precipitate în procesul de deparafinare cu solvenți. Procesul de deparafinare catalitică nu poate înlocui în toate cazurile deparafinarea convențională pentru realizarea uleiurilor lubrifiante cu indice de viscozitate ridicat. Deparafinarea catalitică se poate aplica cu succes materiilor prime naftenice pentru obținerea unor uleiuri speciale cu puncte de curgere foarte scăzute (uleiuri de transformator, frigorifice etc.).

*Bibl.*: Precup, I., *Cristalizarea*, în: *Ingineria prelucrării hidrocarburilor*, Suciu, G. C., Țunescu, R. C., vol. 2, Ed. Tehnică, București, 1974; Rădulescu, G. A., *Proprietățile țițeiurilor românești*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1974; Rădulescu, G. A., Ilea, M., *Fizico-chimia și tehnologia uleiurilor lubrifiante*, Ed. Tehnică, București, 1982.

**DEPENTANARE ȘI DEIZOPENTANARE** (*depentanizare și deizopentanizare*), operații de separare a *n*-pentanului (componentul cheie ușor) sau a fracției izopentan și *n*-pentan de hidrocarbura imediat superioară (componentul cheie greu care poate fi un izohexan sau *n*-hexanul), respectiv separarea izopentanului (componentul cheie ușor) de *n*-pentan (componentul cheie greu). Alimentarea coloanelor este constituită de regulă din produsul de bază al coloanei de debutanare și se urmărește fie separarea succesivă a izopentanului (deizopentanarea) și a *n*-pentanului (depentanarea), fie separarea simultană a fracției *izo*- și *n*-pentan (depentanarea), urmată de separarea izopentanului (deizopentanarea). Coloana de depentanare este prevăzută cu 40 talere practice și operează cu valori $R = 2-4$, iar coloana de deizopentanare este prevăzută cu 60—70 talere practice, iar $R = 10-12$. În ambele cazuri presiunea de lucru $P = 1{,}5-3$ bar în funcție de temperatura din vasul de reflux.

**DEPLASARE BATOCROMĂ**, deplasare spre lungime de undă mai mare a maximului de absorbție din spectrul electronic al unei substanțe. **D.b.** poate fi provocată de o schimbare de mediu (solvent, concentrație etc.) sau o schimbare în structura substanței (de exemplu, introducerea unui substituent). Deplasarea în sens invers (spre lungimi de undă mai mici) se numește deplasare hipsocromă. V. și *Spectroscopie*.

**DEPLASARE CHIMICĂ**, termen utilizat în spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (v. *Spectroscopie*) pentru a indica poziția unui semnal în spectru.

**DEPLASARE DE ELECTRONI** v. **EFECTE ELECTRONICE**

**DEPLASARE HIPSOCROMĂ** v. **DEPLASARE BATOCROMĂ**

**DEPOLARIZARE**, fenomen prin care se reduce polarizarea unui electrod. Termenul a fost introdus pe vremea cînd se credea că polarizarea electrodului se datora exclusiv degajării de produs gazos pe electrod. Acțiunea de eliminare sau de prevenire a polarizării se realiza cu un depolarizant. Astăzi noțiunea se interpretează altfel, dar denumirea a rămas. Astfel, la coroziunea electrochimică a metalelor, procesul anodic de oxidare a metalelor ($M \rightarrow M^{z+} + ze^{-}$) este însoțit de eliberarea paralelă a $ze^{-}$, care polarizează negativ zona anodică.

Prezența în zonă a ionilor $H_3O^+$, a oxigenului, a unor ioni metalici aflați în stare de oxidare superioară ($Fe^{3+}$, $Cu^{2+}$ etc.) sau a altor substanțe capabile să consume electronii printr-un proces catodic (de reducere), conduce la depolarizarea zonei anodice. Reacția catodică se numește *reacție de d.* În pilele galvanice (de exemplu, pila Leclanché) aflate în stare de funcționare, procesului anodic, de la polul negativ ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$), generator de electroni și responsabil pentru polarizarea negativă a electrodului, i se asociază altul, catodic, de depolarizare, de la polul pozitiv al pilei ($2\,MnO_2 + 2\,e^- + 2\,H_2O \rightarrow 2\,MnOOH + 2\,OH^-$); $MnO_2$ se numește *depolarizant*. În electrozii de specia a doua, cum ar fi, de exemplu, electrodul Ag/AgCl, HCl (v. *Electrozi*), prezența corpului de fund (aici AgCl) explică **d.** electrodului introdus într-un circuit de măsură, dacă intensitatea de curent ce traversează electrodul nu este prea mare ($10^{-6}$—$10^5$ A). Capacitatea de **d.** permite utilizarea acestor sisteme ca electrozi de referință. **D.** se explică prin legea constanței produsului de solubilitate, și anume: se presupune că electrodul este polarizat catodic, cînd ionii potențial activi $Ag^+$ se reduc, conform reacției $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$. Transformarea ionilor $Ag^+$ în argint metalic este însoțită de modificarea activității $a_{Ag^+,sat}$ și implicit de modificarea potențialului de electrod $\varepsilon$. Intervine legea constanței produsului de solubilitate, conform căreia o cantitate echivalentă de AgCl se va solubiliza ($AgCl_s \rightarrow AgCl_{solv} \rightarrow Ag^+_{solv} + Cl^-_{solv}$), restaurînd activitatea de saturație $a_{Ag^+,sat}$. Dimpotrivă, dacă electrodul de Ag/AgCl este polarizat anodic, are loc reacția $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ și crește activitatea ionilor $Ag^+$ peste $a_{Ag^+,sat}$. Intervine, din nou, legea constanței produsului de solubilitate și ionii $Cl^-$ (aflați în foarte mare exces) vor precipita ionii $Ag^+$ suplimentari. În ambele cazuri polarizarea $\Delta\varepsilon/\Delta I$ a electrodului de referință este nulă ($I$ este intensitatea curentului).

**DEPOZITARE,** operație unitară care constă din realizarea unor rezerve de materii prime, semifabricate, produse finite, în vederea prelucrării ulterioare, a transportului, a desfacerii. Este utilizat și termenul *stocare*. În chimie și industria chimică, materialele care sînt supuse **d.** se prezintă sub formă gazoasă, lichidă, solidă, emulsii, suspensii, paste, la temperaturi de depozitare care merg din vecinătatea lui 0 K pînă la cîteva sute de grade K, într-un domeniu larg de presiuni. Recipientele care servesc **d.** pot avea, de asemenea, capacități foarte diferite, de la cîțiva $cm^3$ la sute de mii de $m^3$. Prin această extremă diversitate, precum și prin problemele complexe pe care le ridică factorii de risc ce însoțesc **d.** (incendii, explozii, infestări cu substanțe toxice etc.), chimia și industria chimică se deosebesc de orice altă ramură economică. Proiectarea și realizarea unor procese chimice sînt adesea influențate în mod hotărîtor de modul în care sînt disponibile rezervele (stocurile) de materii prime sau în care trebuie depozitate produsele finite. Apar în mod obișnuit faze suplimentare de prelucrare fizică și chimică. Ca operații fizice din această categorie, se citează măcinarea solidelor, sortarea lor, dizolvarea, concentrarea, comprimarea, lichefierea, încălzirea, răcirea, uscarea, aglomerarea, atomizarea etc. Toate aceste operații semnifică, pe lîngă costul investiției în utilaje și aparatură, și costul ridicat al energiei necesare realizării lor, toate procesele citate fiind energo-intensive. Ca faze chimice suplimentare se citează neutralizarea, epurarea chimică sau biochimică, activarea prin reacții chimice a unor materiale, care nu pot fi păstrate fără cheltuieli și riscuri majore, decît în stare dezactivată, adăugarea de substanțe stabilizatoare și conservante etc. Procesele de stocare pot fi grupate în două mari categorii care privesc starea de agregare a substanțelor depozitate: stocarea materialelor solide și stocarea materialelor fluide sau asimilate lor (gaze, lichide, dispersii cu o fază fluidă).

**D. materialelor solide** se poate face pe arii descoperite sau acoperite (podite, drenate corespunzător), în magazii, buncăre, silozuri. Solidele pot fi stocate în vrac sau ambalate în saci, lăzi, containere etc. Sînt depozitate ambalate substanțele care se degradează prin contact îndelungat cu aerul atmosferic și sub acțiunea intemperiilor (ciment, îngrășăminte chimice, sodă caustică, naftalină etc.) ca și produsele finite, care nu urmează să mai fie supuse vreunei prelucrări ulterioare. Dacă **d.** se face în vrac, se va ține seama că volumul solidului depozitat depinde de înălțimea grămezii și de *unghiul de taluz*. Acest unghi caracterizează fiecare material solid uscat sau cu umiditate redusă, fiind definit ca unghiul pe care-l face cu orizontala, generatoarea unei grămezi conice din materialul respectiv. El variază mult cu umiditatea materialului, cu gradul de mărunțire, cu granulometria solidului, și are valori diferite dacă solidul este în repaus sau în mișcare. Valorile cele mai frecvente sînt în domeniul 40—50°, pentru materiale solide uscate aflate în repaus, și 25—40° pentru solidele uscate în mișcare (valorile mai mari sînt pentru solide ce se prezintă sub formă de bucăți și bulgări mari). Forțele date de tensiuni superficiale din solide umede fac să nu mai existe posibilitatea caracterizării lor cu unghiul de taluz. Fenomenele fizice legate de **d.** solidelor au fost înțelese relativ recent (Jencke, 1961), ceea ce a revoluționat practic, în ultimele două decenii, întregul domeniu, transformîndu-l într-un capitol distinct, științific fundamentat al ingineriei chimice. Cazul cel mai întîlnit industrial este cazul solidelor granulare (eventual pulverulente), depozitate în buncăre sau silozuri. Acestea sînt recipiente cilindrice, verticale, cu partea inferioară tronconică, parte prin care se produce și descărcarea lor. Au fost identificate două tipuri de curgere a materialelor solide granulare în silozuri (curgerea este înțeleasă aici ca deplasarea granulelor de solid în raport cu pereții recipientului): curgere în întreaga masă de solid (fig. 1, *a*) și curgere cu formarea unei pîlnii (horn) centrale, axiale (fig. 1, *b*). În cazul curgerii în masa de solid, particulele de solid, separate unele de altele, sînt supuse forțelor de gravitație și de frecare, forțe care au valori apropiate în orice punct din strat. Forțele de aderență născute de umiditatea solidului sînt practic absente. Acest tip de curgere este cel mai căutat. Descărcarea masei granulare din siloz se produce continuu, uniform (debit constant), fără a fi necesare dispozitive de asistare a descărcării. În cazul curgerii cu formarea unui horn central, materialul din strat este tasat diferit, la diferite cote ale stratului. Forțe de aderență mențin granulele în aglomerate de volum mare care se descarcă cu greutate, neuniform, sub acțiunea unor sisteme speciale care să provoace curgerea (vibratoare, de exemplu). Cantitățile depozitate primele (aflate la baza stratului) sînt ultimele care se descarcă, lucru de care trebuie să se țină seama dacă mărirea duratei de **d.** influențează negativ calitatea materialului sto-

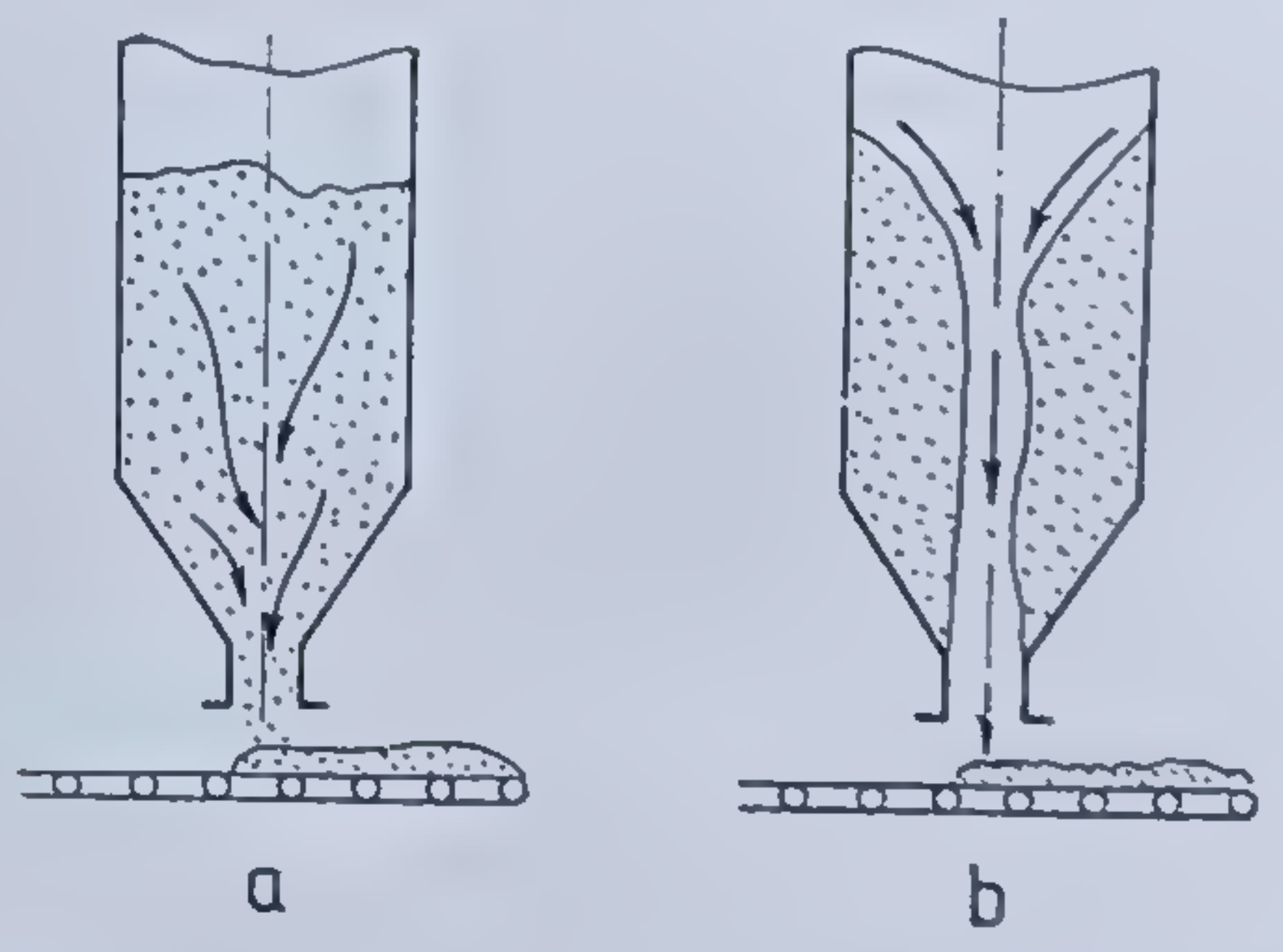


Fig. 1. Curgerea materialelor solide granulare din silozuri: *a* — curgere în întreaga masă de solid; *b* — curgere cu formarea unei pîlnii axiale.

cat. În tabelul 1 se prezintă principalele caracteristici ale celor două tipuri de curgere. În cazul curgerii cu formarea hornului axial, este posibilă apariția bolților de material solid, îndeosebi în segmentul tronconic al recipientelor. Curgerea se oprește și trebuie intervenit în mod special pentru distrugerea bolții. Se definește un coeficient de frecare între solid și peretele interior al silozului. O măsură a acestui coeficient de frecare este unghiul de frecare cinematică (unghi făcut de suprafața liberă a solidului din siloz și perete). La valori mari ale acestui unghi are loc apariția boltelor. Fig. 2 ilustrează variația eforturilor în stratul de solid aflat într-un siloz. Cînd efortul din bolta de solid (notat cu *f*) este depășit de efortul generat de forțele aplicate deasupra bolții (notat cu *s*) are loc curgerea. Punctul critic ($f = s$) corespunde echilibrului celor două eforturi. Ordonata acestui punct indică diametrul minim al deschiderii inferioare a silozului. Curba *p* din diagramă redă variația presiunii asupra unui element de material din strat. Printre factorii care influențează curgerea solidelor, sub una din cele două forme, pot fi enumerați: a) dimensiunea particulelor (este de dorit ca granulele să fie suficient de mari, iar fracția granulometrică de dimensiuni mici să fie cît mai redusă); b) umiditatea materialului (există o valoare critică, determinată experimental, a cărei depășire conduce la apariția hornurilor centrale în strat, la curgere); c) temperatura din recipient (descărcarea unor materiale cu punct de topire sau înmuiere coborît, cum sînt zahărul, glutenul, se face cu dificultate la temperaturi ridicate); d) vîrsta materialului (timpul trecut de la d. sa. Pot avea loc procese de degradare mecanică, fizică, chimică, măcinarea particulelor mari, oxidări, descompuneri, reacții cu apa atmosferică etc. Toate aceste transformări modifică curgerea solidului); e) adaosuri de substanțe lubrifiante; f) starea suprafeței interioare a silozului (au fost realizate recipiente placate, emailate, în scopul reducerii frecării solidului de suprafața peretelui). Pentru asigurarea curgerii continue și uniforme a solidelor din buncăre și silozuri au fost imaginate procedee diverse, de la intervenția manuală pentru distrugerea bolților și aglomeratelor, la vibratoare și dispozitive cu mele și raclete, amplasate la baza recipientului.

*Tabelul 1*

**Tipuri de curgere a solidelor granulare din silozuri**

| Curgere în toată masa de solid | Curgere cu formarea unei pîlnii (horn) axiale |
|---|---|
| Particulele segregă, dar se reamestecă la descărcare | Particulele rămîn segregate |
| Pulberile se dezaerează ușor; tasarea materialului este uniformă în tot stratul | Tasare neuniformă. Există variații importante ale densității stratului |
| Curgere continuă, uniformă | Debit aleator de curgere; apariția bolților provoacă încetarea curgerii |
| Indicatoarele de nivel dau informații corecte | Indicatoarele de nivel sînt inutile |
|  | Apar zone moarte, spații de unde solidul nu este niciodată descărcat |

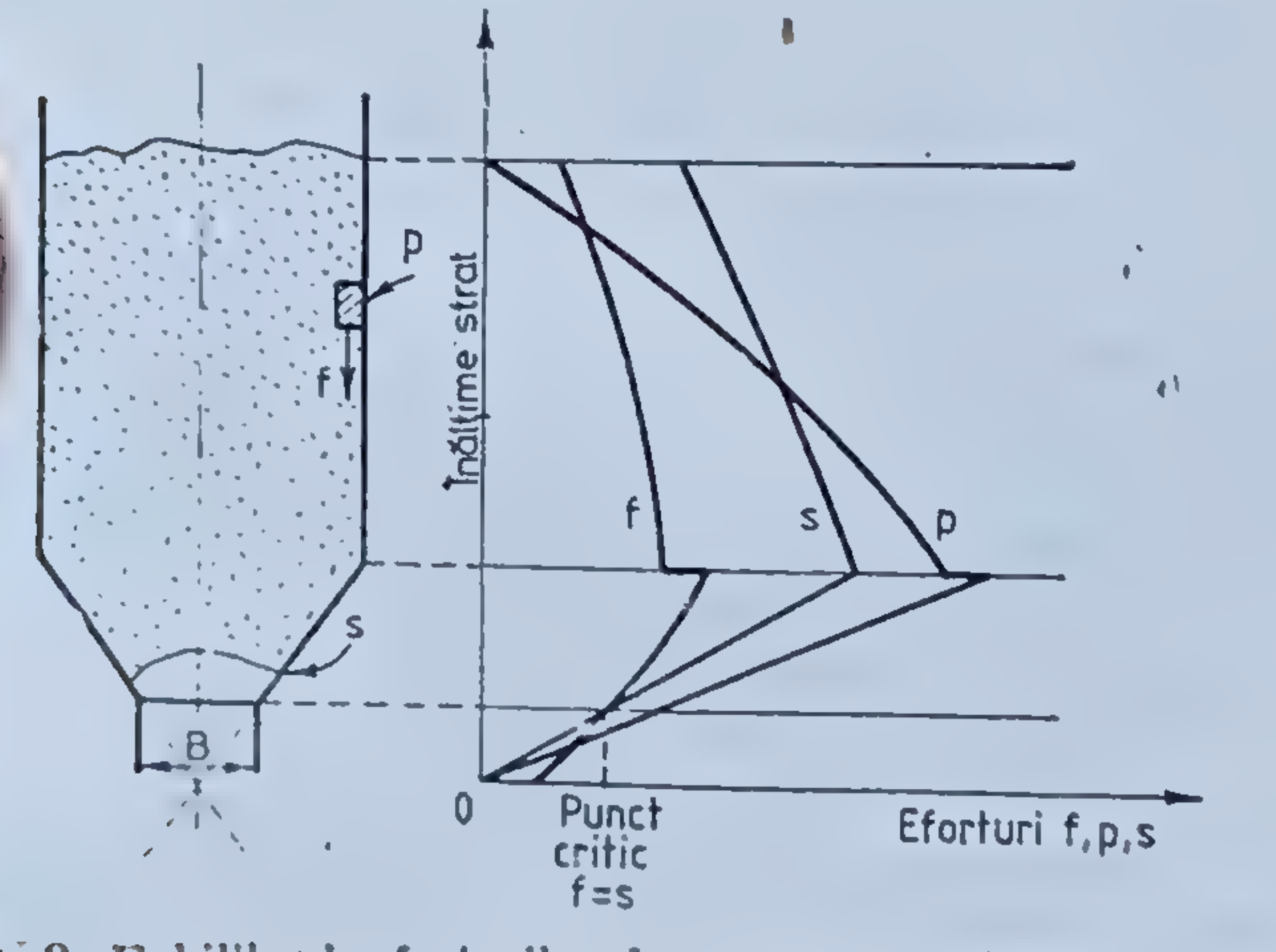


Fig. 2. Echilibrul eforturilor la curgerea solidelor granulare din silozuri.

**Depozitarea materialelor fluide și a celor asimilate lor** se realizează în recipiente închise sau descoperite, la presiuni în jur de 1 bar (îndeosebi lichidele) pînă la presiuni de sute de bari (substanțele gazoase ar necesita spații foarte mari de d. dacă ar fi stocate la presiuni obișnuite. Presiunea de d. este un compromis între avantajul stocării la presiune mare și dezavantajul recipientelor de presiune, scumpe, în care are loc stocarea).

*Recipiente pentru* **d.** *fluidelor* (tabelul 2)

— *Rezervoarele* (*tancurile*) *descoperite* sînt utilizate pentru **d.** substanțelor care nu-și modifică proprietățile în contact cu aerul și în condiții de praf, ploi, îngheț. Cazul rezervoarelor de apă de acest tip este cel mai frecvent. Au fost realizate rezervoare de apă de capacități mari (10 000—20 0000 m³), construite din beton armat. Costul acestor rezervoare crește dacă înălțimea lichidului deasupra solului depășește cca 7 m (efectul presiunii hidrostatice devine important). Structura poroasă a betonului pune adesea probleme de infiltrații, care pot fi rezolvate prin tratarea specială sau căptușirea suprafeței interioare a rezervoarelor. Recipientele pentru **d.** lichidelor care sînt montate la o anumită înălțime deasupra solului, deși considerabil mai scumpe, prezintă avantajul asigurării unor debite mari de curgere deși pompele trebuie dimensionate la debitul mediu. Curgerea fluidului este asigurată și dacă pompele sînt avariate, avantaj hotărîtor, de exemplu la realizarea sistemelor de stingere a incendiilor.

— *Rezervoarele acoperite sau închise* protejează fluidul stocat de contactul cu aerul și de influența intemperiilor. Etanșarea recipientelor permite **d.** la presiuni supraatmosferice, eventual sub atmosferă de gaz inert (azot, dioxid de carbon, argon), procedeu necesitat de **d.** unor materiale care se aprind sau se alterează în contact cu aerul. Datorită suprafețelor mari expuse contactului atmosferic, capacele acestor rezervoare trebuie dimensionate și verificate la solicitări eoliene și la greutatea stratului de zăpadă. Ele vor fi prevăzute cu sisteme de drenare a apelor meteorice. Rezervoarele închise sînt prevăzute cu conducte de aerisire pentru a preveni creșterile de presiune ca urmare a variației temperaturii sau a gradului de umplere. Dacă aceste conducte sînt deschise în atmosferă și dacă substanțele depozitate sînt volatile, se înregistrează pierderi prin evaporare. Conductele de aerisire pot fi însă puse în legătură cu un recipient adiacent special prevăzut. Se reduc astfel pierderile prin evaporare și se elimină pericolul poluării mediului înconjurător și riscurile unor explozii sau incendii. În fig. 3 este prezentat un rezervor cilindric vertical, închis, cu capac fix.

— *Rezervoarele închise cu volum variabil* sînt utilizate pentru **d.** fluidelor, la presiuni supraatmosferice moderate. Suprapresiunea este asigurată de greutatea capacului recipientului. Constructiv, capacul (plat sau ușor bombat) este prevăzut pe toată circumferința sa cu o porțiune cilindrică, porțiune care se urcă sau coboară într-un spațiu cilindric inelar în care se află un fluid de etanșare (apă, ulei etc.). Există și sisteme în care capacul este solidar cu corpul cilindric al rezervorului prin intermediul unei membrane elastice din cauciuc sau material plastic sau poate, pur și simplu, luneca în corpul cilindric, plutind pe suprafața fluidului depozitat. Asemenea construcții (*rezervoare cu capac plutitor*) sînt de dată recentă

*Tabelul 2*

**Clasificarea recipientelor pentru depozitarea fluidelor**

| Criteriul de clasificare | Tipuri de recipiente | Observații |
|---|---|---|
| Poziția față de suprafața solului | — supraterane | Situate la nivelul sau deasupra solului |
| | — semiîngropate | Cca 1/2 din înălțimea recipientului este îngropată. Înălțimea lichidului nu depășește 2 m deasupra solului |
| | — îngropate | Nivelul lichidului este la cel puțin 0,2 m sub nivelul solului |
| | — subacvatice | Recipiente metalice, din beton armat sau materiale plastice amplasate în apropierea țărmurilor sau în vecinătatea platformelor de foraj submarin |
| Forma geometrică | — cilindrice<br>— sferice<br>— sferoidale<br>— paralelipipedice<br>— forme speciale | Forma geometrică optimă este un compromis între condițiile impuse de tehnologia de depozitare, cheltuielile de investiție (raport suprafață/volum util cît mai redus) și cheltuielile de exploatare (control, reparații) |
| Presiunea din recipient | — sub vid | Pentru depozitarea materialelor care se degradează în alte condiții (produse biologice, medicamente) |
| | — de presiune joasă (sub 1,5 bar) | De obicei, recipiente cilindrice verticale pentru depozitarea lichidelor |
| | — de presiune medie (pînă la 10—15 bar) | Recipiente cilindrice orizontale, sferice, cilindrice verticale cu capac bombat servind depozitării gazelor |
| | — de presiune mare (pînă la cîteva sute de bar) | Recipiente sferice, butelii cilindrice |
| Capacitatea nominală de depozitare | — capacități mici (sub 30 000 m³) | |
| | — capacități medii (între 30 000—50 000 m³) | Cele mai utilizate în industria chimică |
| | — capacități foarte mari (peste 50 000 m³) | Mari depozite petroliere în porturi |
| Materialul de construcție | — sticlă<br>— lemn | Fiole, flacoane, butoaie pentru cantități mici de produse |
| | — fontă, oțel<br>— beton armat | Cele mai frecvent utilizate |
| | — materiale neconvenționale | Recipiente confecționate din materiale plastice, cauciuc, eventual armate cu fibră de sticlă. Capacitățile pot atinge 200—300 m³. Prezintă o mare rezistență la coroziune |
| | — materiale de placare | Dacă datele de coroziune impun utilizarea unor materiale scumpe, corpul recipientului se realizează din material obișnuit, placat corespunzător (cu cauciuc, material plastic, tantal, email etc.). Soluția se adoptă și dacă materialul impus de coroziune nu prezintă rezistență mecanică adecvată |

Ele pot fi realizate în sisteme în care capacul plutitor are și funcțiile capacului fix (în aceste situații, vor fi prevăzute posibilități de etanșare a spațiului de d.) sau pot fi rezervoare cu capac fix în care un ecran plutitor separă fluidul depozitat de restul spațiului de stocare. Prin asemenea procedee se împiedică evaporarea substanțelor depozitate (pierderile prin evaporare se reduc cu pînă la 80—90 %). Ecranele plutitoare pot fi rigide (panouri realizate din spume poliuretanice) sau elastice (membrane din material plastic sau textil impregnat, fixate de un ponton toroidal ce plutește pe fluidul stocat, pe circumferința interioară a recipientului). Se cunosc și ecrane realizate din straturi de mici sfere din rășini form-

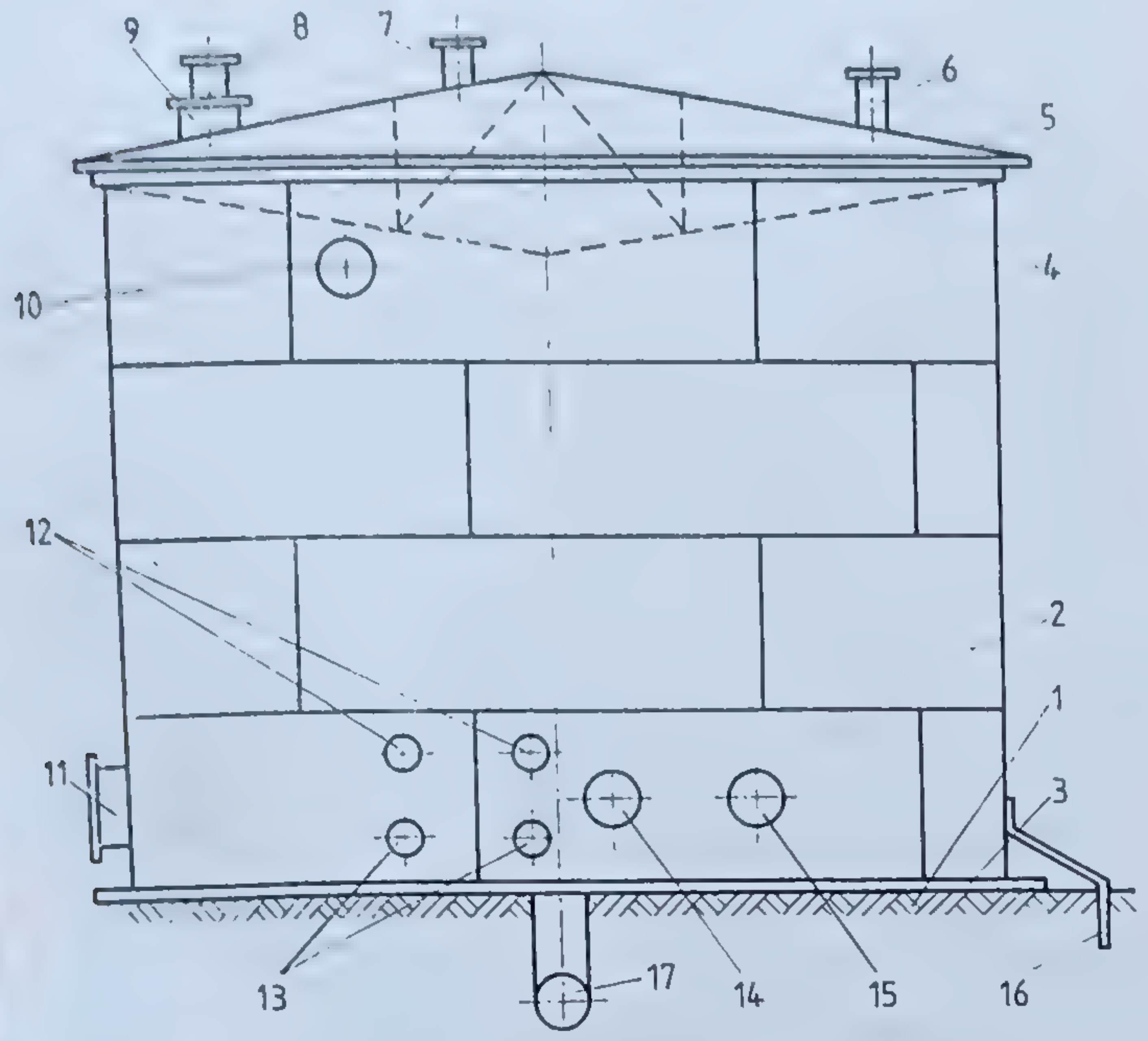


Fig. 3. Rezervor cilindric vertical cu capac fix: *1* — fundaţie; *2* — manta cilindrică; *3* — fundul recipientului; *4* — fermele capacului; *5* — capac conic fix (solidar cu corpul cilindric); *6* — racord pentru intrarea produsului; *7* — racord pentru aerisire, supape de siguranţă; *8* — racord pentru prelevat probe; *9* — gura de lumină; *10* — racord umplere cu spumă; *11* — gură de vizitare; *12* — intrare abur; *13* — ieşire condens; *14* — intrare produs; *15* — racord pentru descărcare; *16* — conexiune la pămînt; *17* — racord pentru drenarea recipientului.

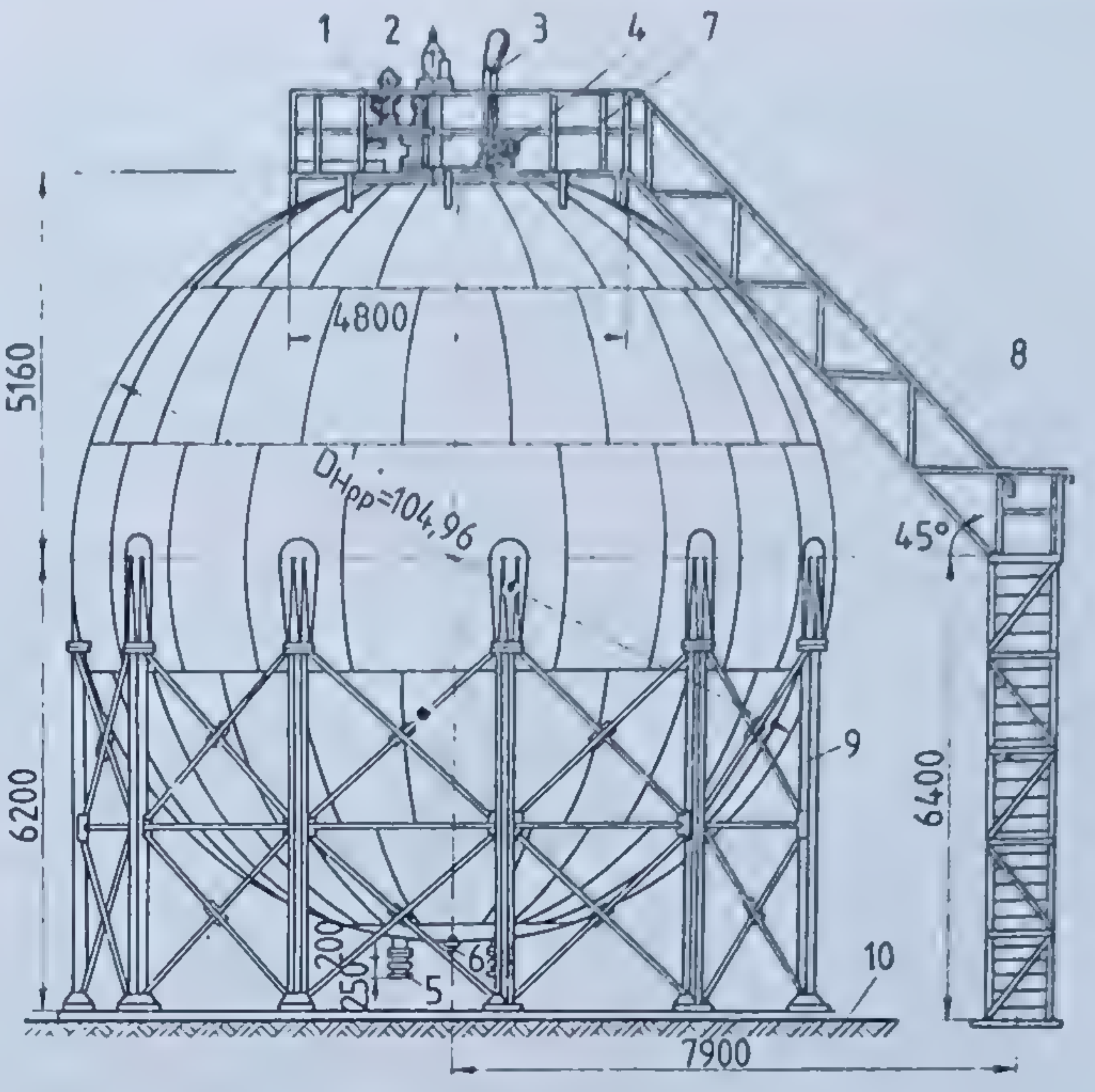


Fig. 4. Rezervor sferic: *1* — supape de siguranţă; *2* — indicator de nivel; *3* — aparatură de măsurare a temperaturii, presiunii, nivelului şi pentru prelevare de probe; *4* — robinet de deschidere rapidă; *5* — racord de încărcare-descărcare; *6* — racord pentru drenarea recipientului; *7* — podeţ superior de acces la armături; *8* — scară; *9* — sistem de sprijinire pe stîlpi verticali; *10* — fundaţie.

aldehidice. Costul foarte redus al acestor ecrane este contrabalansat de dezavantajul dispersării acestor corpuri în masa fluidă, îndeosebi în timpul operaţiilor de încărcare-descărcare, datorită agitării.

— *Rezervoarele de presiune ridicată* sînt construcţii curbe pe întreaga lor suprafaţă (muchiile ar concentra eforturile, diminuînd rezistenţa mecanică a recipientului). Calculul volumelor şi calibrarea nivelmetrelor acestor rezervoare sînt dificile, dar este neapărat necesar să se cunoască exact volumul pentru a se stabili gradul de umplere. Spaţiul rămas gol în rezervor (5—10% în mod obişnuit) reprezintă un spaţiu de siguranţă pentru prevenirea efectelor creşterii presiunii, ca urmare a variaţiilor de temperatură şi a evaporării unor cantităţi din fluidul stocat. Calibrarea se face prin umplerea recipientului şi urmărirea nivelului în funcţie de debitul evacuat.

— *Rezervoarele sferice* prezintă, la acelaşi volum util de stocare, avantajul suprafeţei minime. Cantitatea de material necesară confecţionării rezervoarelor sferice este mai redusă în comparaţie cu alte geometrii. De asemenea, solicitările mecanice pe suprafeţe sferice sînt uniforme. Rezervoare de acest tip sînt utilizate pentru stocarea produselor lichide volatile sau a gazelor, la presiuni ridicate. Amoniacul, propanul, butanul, propena şi amestecurile de gaze lichefiate sînt stocate în rezervoare sferice la temperaturi cuprinse între 223—273 K. Cu sisteme speciale de răcire şi izolare, asemenea rezervoare pot fi utilizate pentru stocarea dioxidului de carbon, a etenei, etanului, acetilenei, la temperaturi cuprinse între 123 şi 223 K şi chiar a heliului, hidrogenului, oxigenului, azotului, la temperaturi sub 123 K. În fig. 4 este redat un rezervor sferic cu principalele elemente componente.

— *Depozitele subterane.* Spaţii subterane cum sînt fostele saline sînt utilizate îndeosebi pentru d. produselor petroliere lichide sau gazoase, dar şi în cazul d. deşeurilor toxice sau radioactive. Presiunea din aceste spaţii poate fi considerabilă. Se apreciază că un strat de pămînt sau piatră de 30 m grosime rezistă fără dificultate la o presiune de 0,7 MPa. Specific *d. gazelor* sînt rezervoarele de foarte mare presiune. Acestea sînt de regulă de volum mic (de la cîţiva cm$^3$ la 100 l), de formă cilindrică alungită (butelii sau baterii de conducte eventual îngropate — folosindu-se în acest caz şi efectul izolant şi protector al stratului de pămînt). Astfel se depozitează aerul şi componentele sale, gazele inerte, hidrogenul, clorul, dioxidul de sulf, hidrocarburile uşoare etc. Pentru a elimina dezavantajul important al necesităţii comprimării gazelor în vederea stocării (operaţie mare consumatoare de energie), de cîte ori este posibil gazele se depozitează sub formă de soluţie (soluţii de amoniac în apă, de acid clorhidric în apă, de acetilenă în acetonă etc.). Avantajele acestui mod de d. constau în reducerea considerabilă a presiunii de stocare, reducerea riscului de explozii, incendii, poluare a mediului înconjurător, posibilitatea utilizării ca atare a soluţiilor, în fazele ulterioare ale procesului tehnologic.

— *Depozitele criogenice* folosesc efectul temperaturilor foarte coborîte (v. *Criogenie*) pentru reducerea volumului gazelor, dar şi pentru împiedicarea alterării unor produse biologice, alimentare etc. Oxigenul, azotul, hidrogenul, heliul sînt păstrate în rezervoare construite pe principiul vaselor Dewar. Dioxidul de carbon este stocat şi transportat sub formă de cuburi de gheaţă carbonică (gheaţă uscată) de 20—27 kg. Este folosită proprietatea dioxidului de carbon de a se lichefia şi solidifica cu uşurinţă numai sub efectul presiunii. Rezervoarele criogenice sînt prevăzute, printre alte sisteme de izolare termică şi cu posibilitatea evaporării deliberate a unor mici cantităţi din substanţa depozitată, pentru a compensa încălzirea din exterior. Materialele de construcţie pentru aceste rezervoare sînt de obicei scumpe (oţeluri austenitice, titan, aluminiu). De semnalat şi diferenţele mari de temperatură la care sînt supuse diferite părţi ale recipientului.

— *Izolarea termică* a rezervoarelor pune probleme de îndată ce temperatura de stocare diferă sensibil de temperatura mediului ambiant. Materialele izolante folosite merg de la straturi de asfalt şi vată minerală la straturi de fibre de sticlă, silicat de calciu, spume poliuretanice, plută, vopsele reflectorizante, ecrane termice.

— *Echipamentul spaţiilor de* **d.** cuprinde, în afara amenajărilor şi aparatelor prevăzute pentru încărcarea, descărcarea şi controlul parametrilor de **d.** (temperatură, presiune, nivel, compoziţie) şi instalaţii de siguranţă (supape, opritoare de flăcări, conducte de aerisire), scări şi pasarele de acces, instalaţii de alarmă şi stingere a incendiilor (eventual automate). Rezervoarele sînt adesea prevăzute cu serpentine sau mantale prin care circulă agenţi termici, dispozitive de amestecare etc.

**Aspecte economice ale d.** Deosebit de complexe în chimie şi industria chimică, aspectele economice ale **d.** determină adesea alegerea unei anumite soluţii tehnice. Problemele de stocare, în general problemele legate de constituirea şi gestiunea rezervelor, apar dacă stocurile pot fi controlate şi dacă cheltuielile de stocare (sau componente ale acestor cheltuieli) scad pe măsura creşterii stocului. În mod obişnuit, în industria chimică se pot controla cantităţile absolute depozitate, frecvenţa operaţiilor de completare a stocurilor şi gradul de finisare al produselor depozitate (costul stocării crescînd proporţional cu acest grad). O ramură a cercetării operaţionale (teoria stocurilor) formulează matematic şi oferă soluţiile unor astfel de probleme.

*Standardele şi normativele privind* **d.** materialelor privesc calitatea şi cantităţile ce pot fi depozitate din anumite substanţe, dimensiunile şi caracteristicile ambalajelor, structura spaţiilor de **d.** (în mod obişnuit, pe platformele industriale chimice, rezervoarele ocupă un loc separat — parcurile de rezervoare — cu drumuri de acces şi spaţii de trecere stabilite prin acte normative). Toate standardele au la bază ideea **d.** cu risc minim. De aici ponderea acordată normelor de protecţie a muncii. Importanţa **d.** ca operaţie unitară este ilustrată şi de faptul că există standarde care se ocupă exclusiv de o anumită substanţă (STAS 10489-1984 priveşte **d.** azotatului de argint, de exemplu).

V. şi *Buncăr, Dozare, Mărunţire.*

*Bibl.* : Teodorescu, S., *Utilaj petrochimic. Rezervoare de depozitare atmosferică*, Institutul de Petrol şi Gaze, Ploieşti, 1976 ; Iordache, Gh. şi alţii, *Utilaje pentru industria chimică şi petrochimică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1982 ; Bratu, Em. A., *Operaţii unitare în ingineria chimică*, vol. 1, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984.

**DEPOZITAREA CĂRBUNILOR**, operaţie ce constă în realizarea unor rezerve de cărbuni în vederea prelucrării ulterioare, a transportului, a desfacerii. **D.c.** reprezintă o operaţie obligatorie, datorită faptului că, atît procesul de exploatare, cît mai ales cel de livrare şi de consum, în diverse instalaţii, nu se desfăşoară constant. Pentru ca opririle produse într-o instalaţie să nu influenţeze asupra funcţionării celorlalte agregate, este necesar să se asigure în mod constant stocuri-tampon. Depozitarea se poate face în stive acoperite sau descoperite sau în silozuri. Alegerea uneia sau alteia din soluţii depinde de cantităţile de cărbuni şi de scopul în care urmează a fi utilizaţi. Cu cît depozitarea se face în condiţii mai ferite de acţiunea agenţilor atmosferici (aer, ploaie, îngheţ etc.) cu atît se asigură o degradare mai mică a cărbunelui. Depozite de cărbuni există la exploatările miniere, la instalaţiile de prelucrare sau consum, între diversele secţii ale acestor instalaţii. Depozitele de cărbuni pot fi permanente sau provizorii. Capacitatea depozitelor este variabilă. Pentru exploatările miniere, ea este condiţionată de posibilităţile de livrare şi de asigurare cu mijloace de transport. La instalaţiile de prelucrare mecanică, termomecanică şi chimică a cărbunilor se întîlnesc depozite a căror mărime depinde de posibilităţile de asigurare cu materii prime a acestor instalaţii. Se realizează depozite-tampon şi între diversele secţii a căror mărime trebuie să asigure funcţionarea mai departe a instalaţiilor de prelucrare, chiar şi în cazul cînd una din secţii este oprită pentru intervenţie ; capacitatea acestor depozite depinde de durata intervenţiilor care pot avea loc în mod curent.

*Avantaje şi dezavantaje la depozitarea îndelungată a cărbunilor.* Depozitarea influenţează negativ caracteristicile chimico-tehnice ale cărbunilor. Prin depozitare huilele se oxidează parţial, iar proprietăţile de aglutinare scad progresiv cu creşterea timpului de depozitare, astfel că se poate ajunge, în cazul unei stocări timp mai îndelungat, la dispariţia aproape completă a acestor proprietăţi. Fenomenul de degradare chimică în stoc a acestor materiale este cu atît mai puternic, cu cît granulaţia cărbunelui este mai mică, cu cît cărbunele vine mai mult în contact cu aerul şi suferă mai mult din cauza intemperiilor (ploi, îngheţ, dezgheţ etc.). În cazul huilelor tehnologice este indicat şi necesar ca timpul de extracţie pînă la folosirea lor în procesul de cocsificare să nu fie mai mare de 7—10 zile. Ligniţii suferă în timpul stocării în primul rînd un proces de exfoliere, degradare mecanică care distruge în special bucăţile mari făcîndu-le inutilizabile la arderea în focare cu grătar. Este deci contraindicată o depozitare îndelungată a cărbunilor.

*Oxidarea, element al depozitării.* La **d.c.** trebuie să se acorde o atenţie deosebită fenomenului de autoaprindere. Autoaprinderea cărbunilor poate avea loc atît la suprafaţă (depozit), cît şi în subteran, în zăcămîntul deschis pentru exploatare. Stingerea focurilor subterane este mult mai anevoioasă, focul fiind de cele mai multe ori inaccesibil, iar în ceea ce priveşte prevenirea acestor incendii, nu există criterii sigure. Înclinarea spre autoaprindere în depozit, nu este aceeaşi la toţi cărbunii. Unii permit o depozitare destul de îndelungată, fără pericol de incendiu şi de multe ori chiar fără modificări sensibile ale proprietăţilor lor. Posibilitatea unei aprecieri obiective a gradului de înclinare spre autoaprindere, respectiv a timpului cît este permis a depozita un cărbune, fără pericol, este pe cît de importantă, pe atît de greu de făcut. Ca urmare deci, alegerea unui sistem raţional de **d.c.** sau alegerea unui sistem raţional de depozitare în mină, este foarte dificilă, atita timp cît lipseşte o imagine precisă asupra mărimii tendinţei de autooxidare şi autoaprindere. A pune în practică o metodă care să reproducă mai mult sau mai puţin condiţiile din depozit, necesită timp îndelungat şi este aproape imposibil, de aceea s-a recurs la o serie de artificii : oxidare în curent de oxigen, aer, oxigen ozonat (cu şi fără căldură din afară), cifra de iod, cifra de brom, măsurarea cantităţii de acizi humici ce se formează la o oxidare cu oxigen pur etc. Cărbunii pot fixa oxigenul din aer prin adsorbţie şi absorbţie, la suprafaţa lor, şi aceasta în măsură cu atît mai mare, cu cît sînt mai bogaţi în oxigen constituţional şi în materii volatile. Fixarea oxigenului se face cu dezvoltare de căldură. Dacă această căldură nu este evacuată, se produce o creştere a temperaturii în masa cărbunilor. Creşterea temperaturii, la rîndul ei, sporeşte susceptibilitatea cărbunilor de a fixa oxigen. Fiecare tip de cărbune prezintă o zonă de temperatură caracteristică, în care procesul de fixare fizică a oxigenului se transpune într-un fenomen de fixare chimică. Fixarea chimică a oxigenului are loc la o nouă dezvoltare de căldură. Iniţial apare o creştere neînsemnată a greutăţii cărbunelui, care este urmată imediat de micşorarea destul de sensibilă a greutăţii sale, fapt pentru care pare a fi legat de desorbţia gazelor şi descompunerea complecşilor oxigenaţi cărbune—oxigen. Apoi greutatea cărbunelui creşte din nou, repede, depăşind considerabil greutatea iniţială, pînă ce apare o scădere bruscă însoţită de fum, care denotă că a început procesul de ardere. Apariţia fenomenului chimic de oxidare reprezintă începutul autoaprinderii şi formează nucleul de foc. Nucleul de foc se dezvoltă prin transmiterea de căldură zonelor învecinate. El măreşte susceptibilitatea acestora de oxidare adsorbită, ceea ce se transpune, pînă la urmă, în proces de oxidare chimică, astfel încît, din aproape în aproape, nucleul de foc se transformă într-un cuib de foc şi apoi în zonă de foc. Unul din elementele principale în provocarea nucleului de foc este existenţa unui canal de acces pentru aer.

Dacă există şi canale de scurgere pentru produsele de combustie, nucleul de foc se transformă rapid în zonă de foc. Procesul de combustie se dezvoltă mai lent, pînă ce gazele de combustie îşi formează canale de evacuare. Formarea de canale de evacuare, uşurată şi prin ridicarea temperaturii, înlesneşte tirajul şi dezvoltă nucleul de foc. Autoaprinderea poate fi produsă de: contact apropiat de surse de căldură; prezenţa de substanţe necarbonoase (de exemplu sulful, pirite); depozitare în stive prea mari; canale de acces pentru aer; amestecuri de cărbuni în care intră şi cărbuni cu susceptibilitate pronunţată pentru autoaprindere; influenţa exterioară (acţiunea căldurii solare sau umezire slabă, precipitaţiile pot favoriza autoaprinderea); depozitarea la temperaturi apropiate sau mai mari de 50°C pentru cărbuni tineri. Pentru prevenirea autoaprinderii se pot lua măsuri preventive de stivuire, ca: formarea stivelor la depărtare de surse de căldură (depozite de zgură, conducte de abur, focare); cărbunii cu pronunţată susceptibilitate de autoaprindere se vor depozita sub acoperiş sau în silozuri pentru a-i proteja de căldură solară şi de precipitaţii atmosferice; terenul pentru stivuire să fie uscat, să nu aibă deşeuri de construcţie, de fier şi de mărunţiş sau de praf de cărbune; stivele să fie compartimentate, astfel încît, în intervalul 3 × 24 ore să se poată îndepărta cărbunii din oricare punct al stivei care ar deveni cuib de foc; dacă stivele sînt mai mari decît permite accesul conform punctului anterior, între stive se va lăsa un drum de acces de cel puţin 3 m lăţime. La distanţe de aproximativ 3—4 m se vor implanta în jos în stivă, tuburi de control din fier de cca 2—3 cm diametru, închise la capătul de jos. În aceste tuburi se vor introduce termometre maximale pînă la 100°C, fixate la capătul superior cu un lanţ de cca 8 m lungime; se va controla zilnic temperatura. La scoaterea termometrului pentru control, lanţul va fi pipăit cu mîna, astfel încît să se urmărească dacă nu este mai cald în anumite porţiuni care au stat în tubul de control. Stivele sînt alcătuite astfel încît să se evite fărîmiţarea cărbunilor. Suprafaţa de depozitare trebuie să fie plană sau uşor înclinată, pentru scurgerea apelor în afară, lipsită de vegetaţie, curăţită de orice alte resturi, de materii combustibile, nivelată, bătătorită bine şi acoperită cu un strat de 10—15 cm grosime de pietriş, zgură sau argilă, bine bătătorit. Depozitarea se poate face şi pe platforme pavate cu piatră cubică sau betoane (nu asfaltate), înălţate faţă de sol, cu un unghi de înclinare de 1—3° şi cu rigole de scurgere a apei. În tabelul 1 sînt date cîteva recomandări privind dimensiunile stivelor de cărbuni.

Cărbunii trebuie să fie descărcaţi grămadă lîngă grămadă, să se formeze un strat pe întreaga suprafaţă, apoi al doilea strat deasupra ca să se evite o descărcare în grămezi mari, într-un singur loc; să nu se stivuiască în aceeaşi stivă cărbuni proveniţi din sorturi diferite, iar cărbunii cu tendinţă de autoaprindere să se stivuiască separat. Se va evita prezenţa de corpuri străine, praf, nisip, lemn, bucăţi de fier, precum şi materiale inflamabile, ca: hîrtie, bumbac. Pentru a fi izolate de aer, stivele de huilă şi antracit destinate consumului energetic, se vor acoperi, în cazul unei depozitări cu o durată de peste 6 luni, cu un strat de 2—3 cm de praf de cărbune sau cărbune mărunt. După acoperire cu acest strat de cărbune se vor stropi cu var, ca să se formeze o crustă; datorită culorii albe a varului, crusta reflectă razele solare şi va evita acumulările de căldură în stivă. În cazul unei depozitări pentru durată de peste 6 luni, stivele de ligniţi şi cărbuni bruni vor fi acoperiţi cu un strat de 2—3 cm de cărbune amestecat cu bitum. Pentru depozitări pentru 2—6 luni stivele de lignit şi cărbuni bruni se pot acoperi cu 4—5 cm praf de cocs, de semicocs, cărbune mărunt oxidat, pentru a feri interiorul de contact cu aerul.

*Stingerea incendiilor.* Dacă într-un anumit loc în stivă se observă o temperatură de peste 60...70°C, sau dacă se observă degajare de vapori alburii, transpiraţie sau mişcare de aer cald, se va căuta să se extragă cuiburile de foc şi să se stingă prin înecare cu apă. Zonele învecinate se vor izola. În orice caz, stingerea se va face prin înecarea maximă cu apă; o cantitate de apă prea mică va forma gaz de apă, care va mări pericolul de incendiu. Pentru cărbuni în silozuri se recomandă, izolarea de aer şi răcire. Se va provoca cu ajutorul unui ventilator, o circulaţie de jos în sus, prin aspiraţie de dioxid de carbon sau azot. Acolo unde nu e posibilă ventilaţia cu aer, se poate face acest lucru cu un curent de $CO_2$, sau mai ieftin cu gaze arse. Uneori se recomandă pentru îndepărtarea aerului din masa de cărbune spălarea cu apă. Operaţia duce însă la o scădere a puterii calorice, de asemenea, grăbeşte degajarea, respectiv mărunţirea cărbunelui, mărind pericolul de autoaprindere. Acţiunea apei asupra autoaprinderii este mai dăunătoare la brichete. Dacă o brichetă, proaspăt depozitată ar fi însă caldă, o uşoară stropire cu apă produce la suprafaţă crăpături, respectiv poate sfărîma bricheta mărind suprafaţa de contact cu aerul. De aceea se recomandă, ca pe parcursul presă-haldă, brichetele să fie pe cît posibil răcite. În ceea ce priveşte înlăturarea cauzelor din interiorul masei carbonoase care pot provoca autoaprinderea, este preconizată separarea prealabilă a mărunţirilor din cărbunii depozitaţi. Tot pentru înlăturarea cauzelor interne, unii autori recomandă, deşi neeconomic, amestecarea cărbunilor ce urmează a fi semicocsificaţi sau cocsificaţi, cu clorură de amoniu. În timpul procesului de pirogenare se formează acidul clorhidric, care va dizolva componenţii anorganici uşor solubili (carbonaţii). Aceştia au pornit de la considerentul că, un cocs, respectiv semicocs, este cu atît mai inflamabil, cu cît conţine mai mult carbonat de sodiu şi potasiu. În ceea ce priveşte înlăturarea mijloacelor străine care pot produce acumulări de căldură, se recomandă evitarea depozitării în preajma agregatelor ce pot radia căldură (focare, cuptoare electrice). Recomandarea unor cercetători că nu trebuie realizate depozite prea mari de cărbune, nu este valabilă totdeauna. Există cărbuni care se autoaprind mai uşor atunci cînd sînt depozitaţi în grămezi mici, şi invers. Pentru semicocs se menţionează o metodă specială: acesta este răcit cu abur şi aer în răcitoare

*Tabelul 1*

**Dimensiuni recomandate pentru stivele de cărbuni**

| Volumul stivei de cărbuni de orice fel $m^3$ | Dimensiunile uzuale principale pentru stivele formate din cărbuni, cu secţiune de bază de formă: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | dreptunghiulară | | trapezoidală | | |
| | lungimea m | lăţimea m | baza mare m | baza mică m | lăţimea |
| Pînă la 100 | 8—10 | 4—5 | 12—15 | 6—8 | 3—4 |
| 101—200 | 15—20 | 4—6 | 14—25 | 8—10 | 4—5 |
| 201—300 | 16—22 | 5—6 | 16—30 | 10—14 | 5—6 |
| 301—400 | 18—25 | 5—7 | 20—35 | 16—20 | 6—8 |
| 401—500 | 24—30 | 6—8 | 25—40 | 18—25 | 8—10 |

Dacă există și canale de scurgere pentru produsele de combustie, nucleul de foc se transformă rapid în zonă de foc. Procesul de combustie se dezvoltă mai lent, pînă ce gazele de combustie își formează canale de evacuare. Formarea de canale de evacuare, ușurată și prin ridicarea temperaturii, înlesnește tirajul și dezvoltă nucleul de foc. Autoaprinderea poate fi produsă de: contact apropiat de surse de căldură; prezența de substanțe necarbonoase (de exemplu sulful, pirite); depozitare în stive prea mari; canale de acces pentru aer; amestecuri de cărbuni în care intră și cărbuni cu susceptibilitate pronunțată pentru autoaprindere; influența exterioară (acțiunea căldurii solare sau umezire slabă, precipitațiile pot favoriza autoaprinderea); depozitarea la temperaturi apropiate sau mai mari de 50°C pentru cărbuni tineri. Pentru prevenirea autoaprinderii se pot lua măsuri preventive de stivuire, ca: formarea stivelor la depărtare de surse de căldură (depozite de zgură, conducte de abur, focare); cărbunii cu pronunțată susceptibilitate de autoaprindere se vor depozita sub acoperiș sau în silozuri pentru a-i proteja de căldură solară și de precipitații atmosferice; terenul pentru stivuire să fie uscat, să nu aibă deșeuri de construcție, de fier și de mărunțiș sau de praf de cărbune; stivele să fie compartimentate, astfel încît, în intervalul 3 × 24 ore să se poată îndepărta cărbunii din oricare punct al stivei care ar deveni cuib de foc; dacă stivele sînt mai mari decît permite accesul conform punctului anterior, între stive se va lăsa un drum de acces de cel puțin 3 m lățime. La distanțe de aproximativ 3—4 m se vor implanta în jos în stivă, tuburi de control din fier de cca 2—3 cm diametru, închise la capătul de jos. În aceste tuburi se vor introduce termometre maximale pînă la 100°C, fixate la capătul superior cu un lanț de cca 8 m lungime; se va controla zilnic temperatura. La scoaterea termometrului pentru control, lanțul va fi pipăit cu mîna, astfel încît să se urmărească dacă nu este mai cald în anumite porțiuni care au stat în tubul de control. Stivele sînt alcătuite astfel încît să se evite fărîmițarea cărbunilor. Suprafața de depozitare trebuie să fie plană sau ușor înclinată, pentru scurgerea apelor în afară, lipsită de vegetație, curățită de orice alte resturi, de materii combustibile, nivelată, bătătorită bine și acoperită cu un strat de 10—15 cm grosime de pietriș, zgură sau argilă, bine bătătorit. Depozitarea se poate face și pe platforme pavate cu piatră cubică sau betoane (nu asfaltate), înălțate față de sol, cu un unghi de înclinare de 1—3° și cu rigole de scurgere a apei. În tabelul 1 sînt date cîteva recomandări privind dimensiunile stivelor de cărbuni.

Cărbunii trebuie să fie descărcați grămadă lîngă grămadă, să se formeze un strat pe întreaga suprafață, apoi al doilea strat deasupra ca să se evite o descărcare în grămezi mari, într-un singur loc; să nu se stivuiască în aceeași stivă cărbuni proveniți din sorturi diferite, iar cărbunii cu tendință de autoaprindere să se stivuiască separat. Se va evita prezența de corpuri străine, praf, nisip, lemn, bucăți de fier, precum și materiale inflamabile, ca: hîrtie, bumbac. Pentru a fi izolate de aer, stivele de huilă și antracit destinate consumului energetic, se vor acoperi, în cazul unei depozitări cu o durată de peste 6 luni, cu un strat de 2—3 cm de praf de cărbune sau cărbune mărunt. După acoperire cu acest strat de cărbune se vor stropi cu var, ca să se formeze o crustă; datorită culorii albe a varului, crusta reflectă razele solare și va evita acumulările de căldură în stivă. În cazul unei depozitări pentru durată de peste 6 luni, stivele de ligniți și cărbuni bruni vor fi acoperiți cu un strat de 2—3 cm de cărbune amestecat cu bitum. Pentru depozitări pentru 2—6 luni stivele de lignit și cărbuni bruni se pot acoperi cu 4—5 cm praf de cocs, de semicocs, cărbune mărunt oxidat, pentru a feri interiorul de contact cu aerul.

*Stingerea incendiilor.* Dacă într-un anumit loc în stivă se observă o temperatură de peste 60...70°C, sau dacă se observă degajare de vapori alburii, transpirație sau mișcare de aer cald, se va căuta să se extragă cuiburile de foc și să se stingă prin înecare cu apă. Zonele învecinate se vor izola. În orice caz, stingerea se va face prin înecarea maximă cu apă; o cantitate de apă prea mică va forma gaz de apă, care va mări pericolul de incendiu. Pentru cărbuni în silozuri se recomandă, izolarea de aer și răcire. Se va provoca cu ajutorul unui ventilator, o circulație de jos în sus, prin aspirație de dioxid de carbon sau azot. Acolo unde nu e posibilă ventilația cu aer, se poate face acest lucru cu un curent de $CO_2$, sau mai ieftin cu gaze arse. Uneori se recomandă pentru îndepărtarea aerului din masa de cărbune spălarea cu apă. Operația duce însă la o scădere a puterii calorice, de asemenea, grăbește degajarea, respectiv mărunțirea cărbunelui, mărind pericolul de autoaprindere. Acțiunea apei asupra autoaprinderii este mai dăunătoare la brichete. Dacă o brichetă, proaspăt depozitată ar fi însă caldă, o ușoară stropire cu apă produce la suprafață crăpături, respectiv poate sfărîma bricheta mărind suprafața de contact cu aerul. De aceea se recomandă, ca pe parcursul presă-haldă, brichetele să fie pe cît posibil răcite. În ceea ce privește înlăturarea cauzelor din interiorul masei carbonoase care pot provoca autoaprinderea, este preconizată separarea prealabilă a mărunțirilor din cărbunii depozitați. Tot pentru înlăturarea cauzelor interne, unii autori recomandă, deși neeconomic, amestecarea cărbunilor ce urmează a fi semicocsificați sau cocsificați, cu clorură de amoniu. În timpul procesului de pirogenare se formează acidul clorhidric, care va dizolva componenții anorganici ușor solubili (carbonații). Aceștia au pornit de la considerentul că, un cocs, respectiv semicocs, este cu atît mai inflamabil, cu cît conține mai mult carbonat de sodiu și potasiu. În ceea ce privește înlăturarea mijloacelor străine care pot produce acumulări de căldură, se recomandă evitarea depozitării în preajma agregatelor ce pot radia căldură (focare, cuptoare electrice). Recomandarea unor cercetători că nu trebuie realizate depozite prea mari de cărbune, nu este valabilă totdeauna. Există cărbuni care se autoaprind mai ușor atunci cînd sînt depozitați în grămezi mici, și invers. Pentru semicocs se menționează o metodă specială: acesta este răcit cu abur și aer în răcitoare

*Tabelul 1*

**Dimensiuni recomandate pentru stivele de cărbuni**

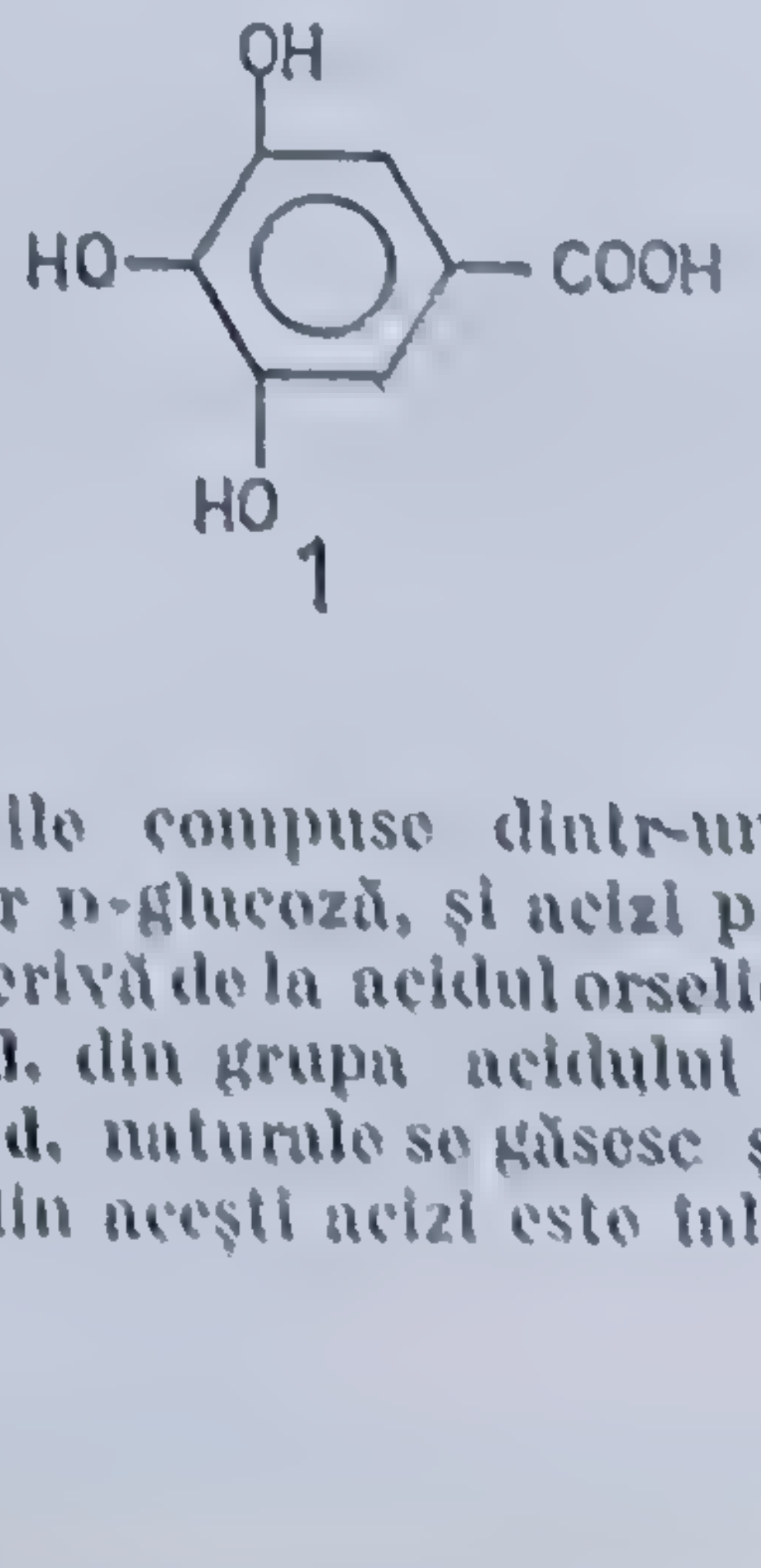
| Volumul stivei de cărbuni de orice fel m³ | Dimensiunile uzuale principale pentru stivele formate din cărbuni, cu secțiune de bază de formă: | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | dreptunghiulară | | trapezoidală | | |
| | lungimea m | lățimea m | baza mare m | baza mică m | lățimea |
| Pînă la 100 | 8—10 | 4—5 | 12—15 | 6—8 | 3—4 |
| 101—200 | 15—20 | 4—6 | 14—25 | 8—10 | 4—5 |
| 201—300 | 16—22 | 5—6 | 16—30 | 10—14 | 5—6 |
| 301—400 | 18—25 | 5—7 | 20—35 | 16—20 | 6—8 |
| 401—500 | 24—30 | 6—8 | 25—40 | 18—25 | 8—10 |

tubulare, atît în interior cît și în exterior. O dată atinsă temperatura de 80°C, semicocsul este reoxidat cu aer într-un agregat separat. În acest mod are loc saturare auto-oxidativă și adsorbtivă, care face materialul mai puțin inflamabil. La o saturare asemănătoare se ajunge și dacă se tratează semicocsul cu $CO_2$ sau gaze arse. Operația este însă mai puțin eficace, deoarece puterea de reținere față de gazele inerte este mai mică decît aceea față de oxigen. De reținut: cărbunii se aprind cu atît mai ușor, cu cît sînt mai tineri; în aceeași clasă de cărbuni se pot găsi unii care se autoaprind, iar alții nu: autoaprinderea nu se produce deodată, fiind necesară o perioadă de incubație; autoaprinderea se datorește în mare parte adsorbției oxigenului, celelalte cauze menționate mărind mai mult sau mai puțin această proprietate a cărbunilor; autoaprinderea nu depinde numai de calitatea și cantitatea de cărbune, ci de cele mai multe ori de felul cum ajunge aerul la acest depozit; la temperatură inferioară celei critice nu poate să apară autoaprinderea (dacă această temperatură este atinsă, adsorbția de oxigen începe să crească fără o altă influență din afară); autoaprinderea poate fi cauzată de condițiile în care căldura dezvoltată în interior este absorbită în mediul ambiant; metodele de determinare a autoaprinderii nu pot reproduce integral condițiile din natură. De aceea, mult mai aproape de realitate, par a fi metodele ce se bazează pe capacitata de absorbție a cărbunelui.

*Supravegherea stivelor* se realizează prin: controlul periodic al stivelor și în cazuri speciale, controlul zilnic; citirea și înregistrarea regulată a temperaturilor la termometrele din tuburile de control; verificarea apariției mirosului, degajării de gaze, topirea zăpezii în unele locuri în stivă, petele de cenușă fiind indicatoare de zone încălzite. Se vor urmări cu atenție stivele la schimbări ale vremii, precipitații etc. Dacă se constată că în stive apar temperaturi mai mari de 45°C, atunci pe o rază de 2—3 m împrejurul acestui loc se va turna atîta apă, pînă ce temperatura scade. Apa va fi adusă cu un furtun și distribuită prin pîlnii de distribuție construite din tablă și introduse la cca 3 m în stivă. Cele mai cunoscute tipuri de silozuri sînt: silozuri cu fund plat; silozuri cu fund înclinat și silozuri cu fund în formă de pîlnie. Ele pot fi construite din lemn, tablă de oțel, beton, cărămidă. Pot fi amplasate subteran sau deasupra pămîntului (silozuri suspendate, construcții speciale în clădiri sau ca anexe la clădiri, construcții separate). La amplasarea silozurilor de cărbuni trebuie să se țină seama de toate regulile care se impun pentru paza contra incendiilor. Silozurile cu fund plat sînt cele mai simple și mai ușor de construit. Ele sînt accesibile pentru a fi construite din orice fel de material (tablă, lemn, cărămidă). Prezintă dezavantajul că au o zonă inactivă între linia de fund și linia de taluz natural al materialului, în care se aglomerează cărbuni care nu circulă și micșorează capacitatea silozului. Pentru a nu avea pierderi de cărbuni, acest spațiu inactiv se poate umple cu pietre, steril. Silozurile cu fund înclinat se pot construi din aceleași materiale ca și silozurile cu fund plat. Înclinarea fundului ușurează evacuarea materialului din siloz. Ea trebuie să fie cu 2—5° mai mare decît unghiul de taluz natural al cărbunelui însilozat. Acest tip este curent întîlnit oriunde sînt necesare silozuri mai mici cu posibilitatea de golire rapidă. Silozurile cu fundul în formă de pîlnie sînt folosite în general pentru cărbunii în bucăți și brichete. Ele se pot întinde mult în lungime, iar capacitatea lor poate fi destul de mare la o înălțime mică. Prezintă avantajul că nu degradează granulometric cărbunii sau brichetele, avînd adîncimea mică, deci greutatea coloanei mică. Se pot construi din lemn, zidărie. O altă categorie de silozuri, folosite curent ca depozite, sînt silozurile suspendate. Aceste silozuri dau posibilitatea introducerii vagoanelor sub siloz și a încărcării mecanizate a cărbunilor în vagoane. În interior silozurile se căptușesc cu scînduri, plăci metalice, ceramice, care se pot înlocui după uzură. Pentru evacuarea și măsurarea materialelor care ies din silozuri sînt prevăzute diverse dispozitive, ca: mese dozatoare, șasiuri, închideri de diverse tipuri. La proiectarea tehnologică a silozurilor, pentru stabilirea capacității lor, se ține seama de: necesitatea instalației; posibilitățile de aprovizionare; natura materialului și susceptibilitatea sa de degradare în stoc; tendința de autoaprindere a materialului. Un rol important îl are și greutatea volumetrică a materialului însilozat, greutate volumetrică care depinde de: natura cărbunilor; conținutul și natura sterilului din cărbune; granulație; umiditate. Greutatea volumetrică este dată pentru conținutul de umiditate și cenușă cu care se livrează curent materialul. Cărbunii depozitați timp îndelungat au greutatea volumetrică mai mică decît cărbunii proaspeți. Un alt factor important în proiectarea silozurilor îl constituie unghiul de taluz natural al cărbunelui, ale cărui valori depinde de natura materialului, granulație, umiditate, conținut de steril. Unghiurile de frecare pe pereții silozurilor cresc mai mult dacă crește umiditatea sau scade granulația materialelor. Dimensionarea silozurilor trebuie să asigure atît depozitarea în bune condiții și circulația acestor materiale, cît și probleme de rezistență.

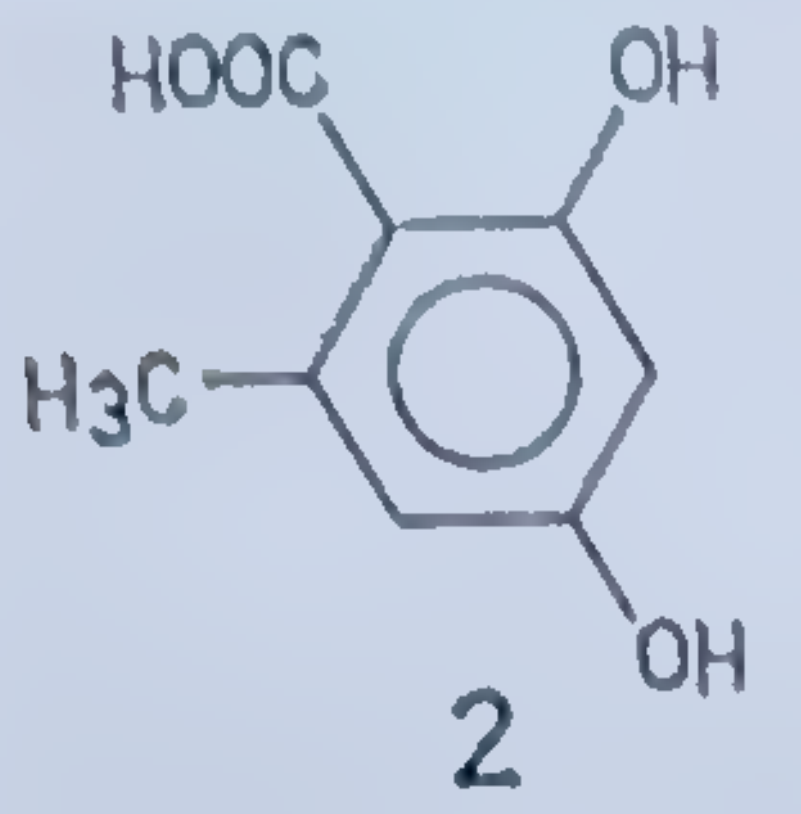
**DEPROPANARE (DEPROPANIZARE)**, operație de separare pe la vîrf a propanului (v. *Demetanare*, tabelul 1, cazul *3* și fig. 1 coloana *3*) sau a fracției propenă-propan dintr-un amestec de hidrocarburi, propanul reprezentînd componentul cheie ușor. De regulă, alimentarea coloanei de **d.** este constituită din produsul de bază al coloanei de deetanare. Întrucît atît propena, cît și propanul au temperaturi critice ridicate (91,9°C, respectiv 96,8°C), condensarea vaporilor de la vîrf se poate face cu apă de recirculare sau cu aer, presiunea de lucru fiind egală cu 13—17 bar în funcție de temperatura din vasul de reflux. În ceea ce privește separarea propriu-zisă de hidrocarbura imediat superioară (*izo* sau *n*-butan), aceasta poate fi considerată relativ ușoară, volatilitatea relativă medie $\alpha_m$ fiind egală cu 2,00, respectiv 2,7. În practica industrială această separare se realizează în coloane prevăzute cu cca 40, respectiv 30 de talere practice și operate cu rații de reflux $R = 4-6$, respectiv $1,5-2,5$.
V. *Demetanare, Fracționare.*

**DEPSIDE**, combinații de tip esteric, rezultate din două sau mai multe molecule de acizi fenolici identici sau diferiți, care prezintă proprietăți mai mult sau mai puțin asemănătoare taninurilor naturale (E. Fischer, K. Freudenberg, 1910). **D.** sînt substanțe cristalizate, solubile în solvenți organici. Ele dau, în general, reacțiile caracteristice acizilor fenolici. Prin hidroliza acidă a **d.** se obțin acizii fenolici corespunzători; în hidroliză bazică, scindarea hidrolitică este însoțită de multe ori de o decarboxilare parțială a acizilor fenolici. Prin încălzire cu KOH în soluție metanolică se obțin esteri metilici ai acizilor fenolici ce participă la construcția **d.** Cu $FeCl_3$ **d.** dau o colorație roșie-violetă. La încălzirea cu hidroxizi alcalini, majoritatea **d.** dau o colorație roșie cu fluorescență verde. **D.** apar în natură, în regnul vegetal. Cele derivînd de la acidul galic **1** constituie unități structurale ale galotaninurilor (taninuri hidrolizabile compuse dintr-un monozaharid, în majoritatea cazurilor D-glucoză, și acizi polifenolici). **D.** care se găsesc în licheni, derivă de la acidul orselic **2** și acidul metilorselic **3**. Printre **d.** din grupa acidului orselic **2** se găsesc cîteva tridepside. În **d.** naturale se găsesc și numeroși derivați în care grupa $CH_3$ din acești acizi este înlocuită cu $CH_2OH$,

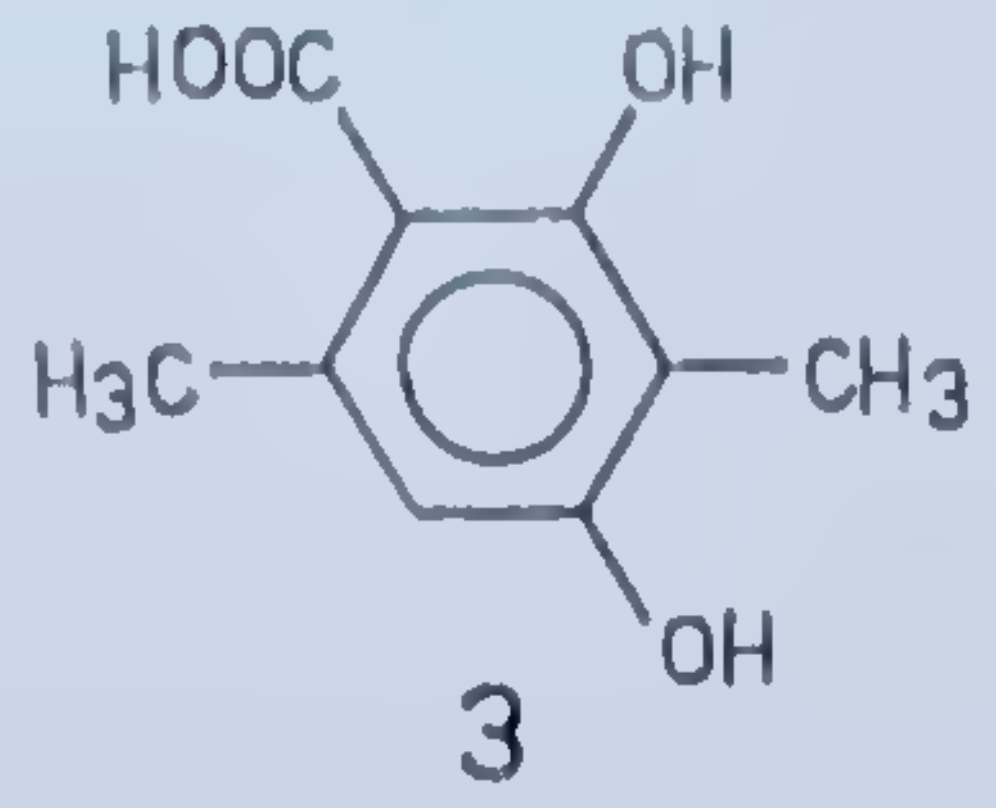


1

CHO, COR, COOH şi $CH_2OR$. Gruparea carboxilică liberă se găseşte în d. naturale, cunoscute pînă în prezent, în poziţia *meta* sau *para* faţă de legătura esterică.

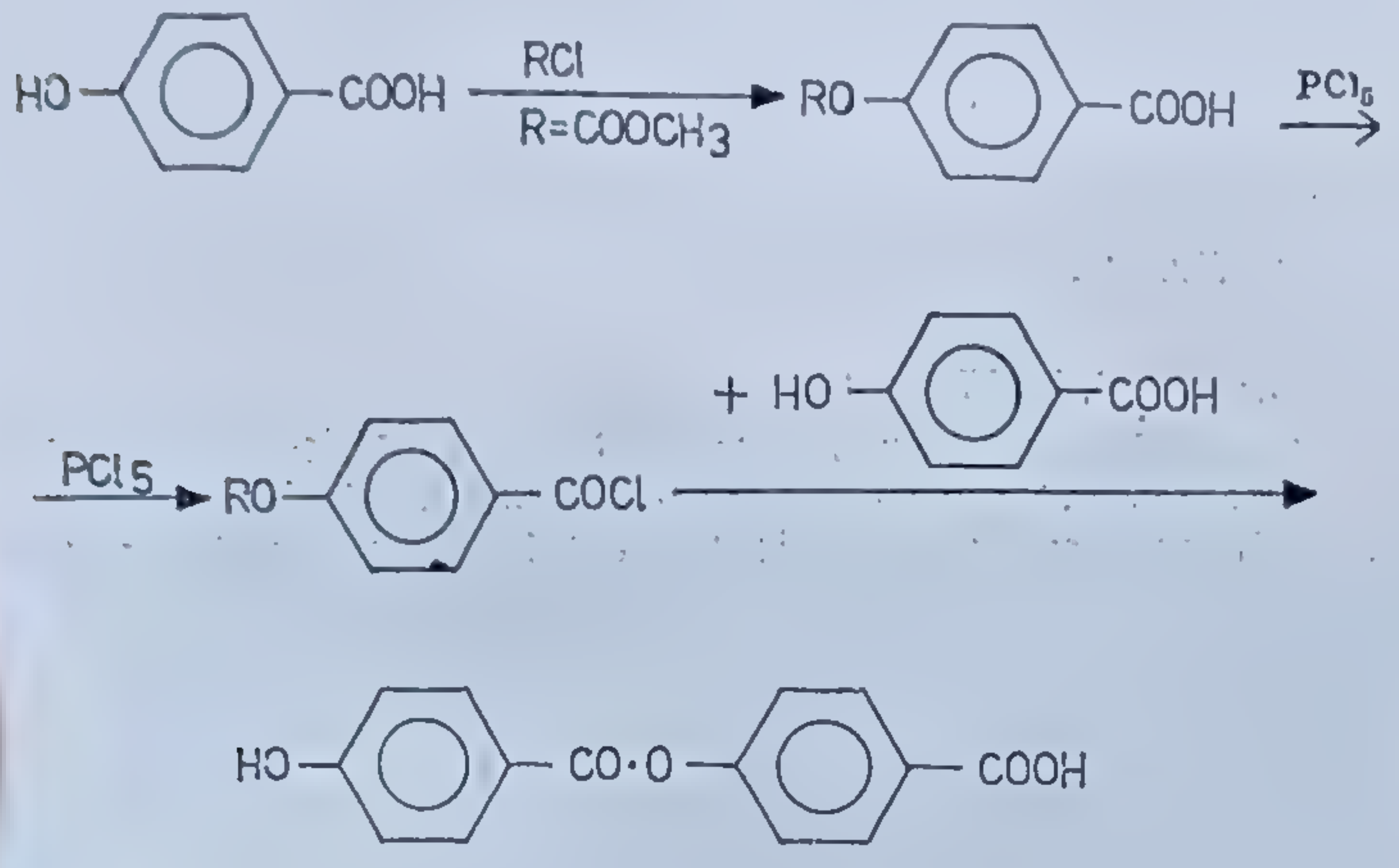

HOOC
OH
H3C
OH

2


HOOC
OH
H3C
CH3
OH

3

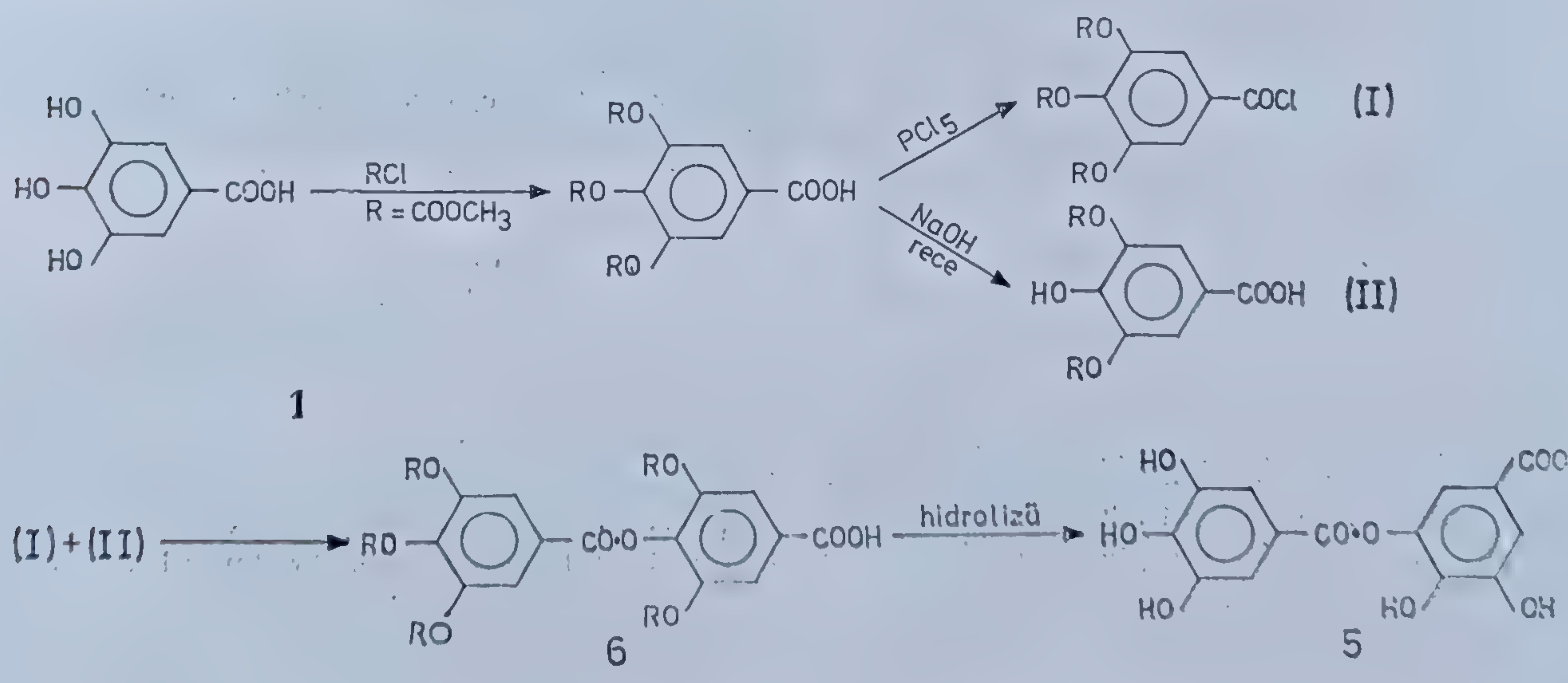
— *Acidul di-p-hidroxibenzoic* 4 (depsida), cel mai simplu reprezentant al clasei d. a fost obţinut numai pe cale sintetică :


HO
COOH
RCl
R=COOCH3
RO
COOH
PCl5
PCl5
RO
COCl
+ HO
COOH
HO
CO·O
COOH

4

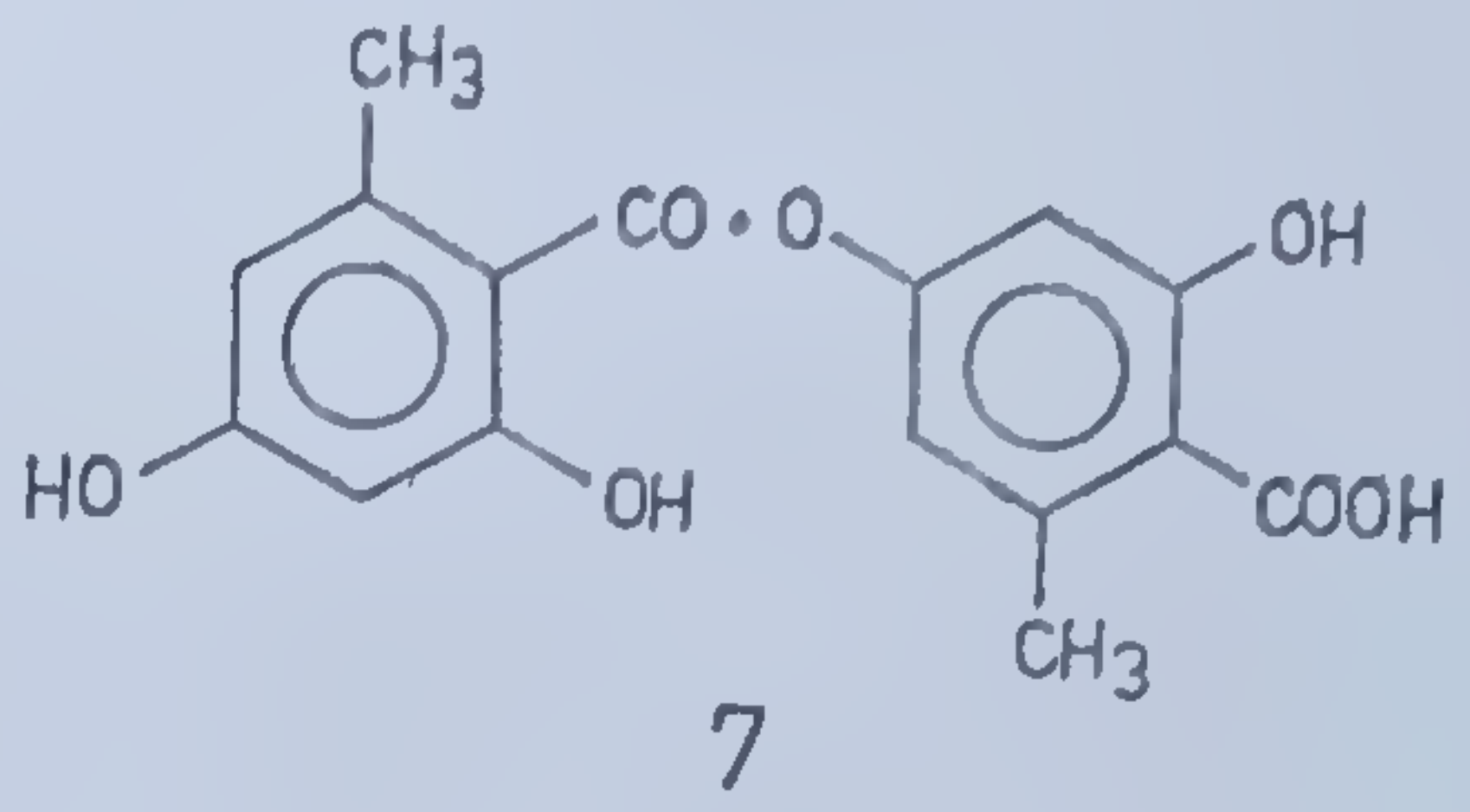
Drept agent de condensare, pentru obţinerea d. prin sinteză, cu randamente bune, s-a recomandat diciclohexil-carbodiimida.

— *Acidul m-galoil-galic* 5 (acid *m*-digalic) format din două molecule de acid galic 1, una din componentele principale ale taninurilor hidrolizabile, se găseşte şi liber în frunzele de ceai (format probabil prin hidroliză enzimatică din galotaninuri). Sintetic, se obţine astfel :


HO
HO
HO
COOH
RCl
R = COOCH3
RO
RO
RO
COOH
PCl5
NaOH
rece
RO
RO
RO
COCl
(I)
RO
HO
RO
COOH
(II)
1
(I)+(II)
RO
RO
RO
CO·O
RO
RO
COOH
6
hidroliză
HO
HO
HO
CO·O
COOH
HO
OH
5

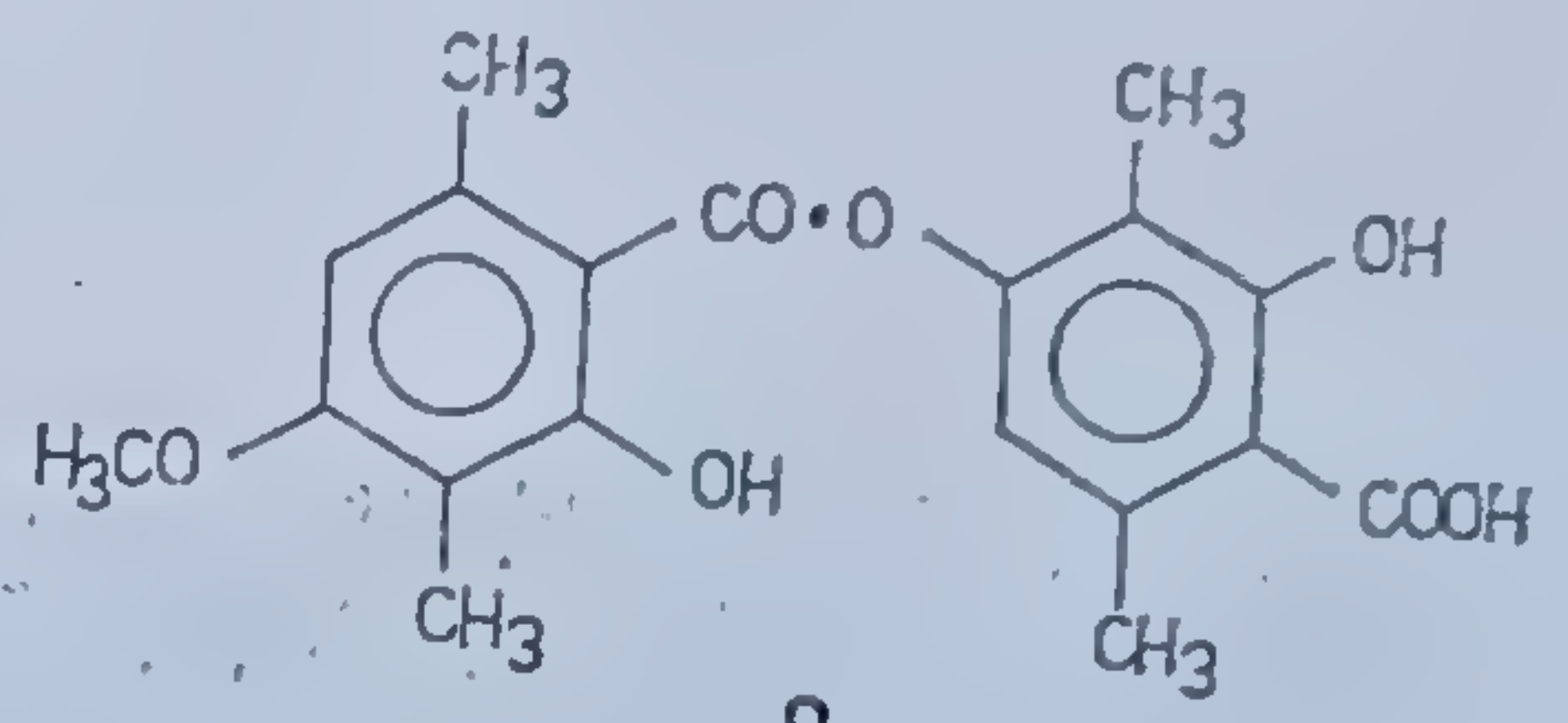
La hidroliza finală pentru îndepărtarea grupelor carbometoxi din 6 are loc şi izomerizarea legăturii depsidice din poziţia *para* în *meta*. Acidul *m*-galoilgalic 5 este o substanţă solidă, cristalizată, p.t. 285°C, ce precipită gelatina din soluţiile ei apoase (ca şi taninurile) spre deosebire de depsida 4 care nu are această proprietate.

— *Acidul lecanoric* 7, p.t. 166°C, izolat din licheni, din genurile *Lecanora*, *Rocella* şi *Variolara* este didepsida acidului orselic 2.


CH3
CO·O
OH
HO
OH
COOH
CH3

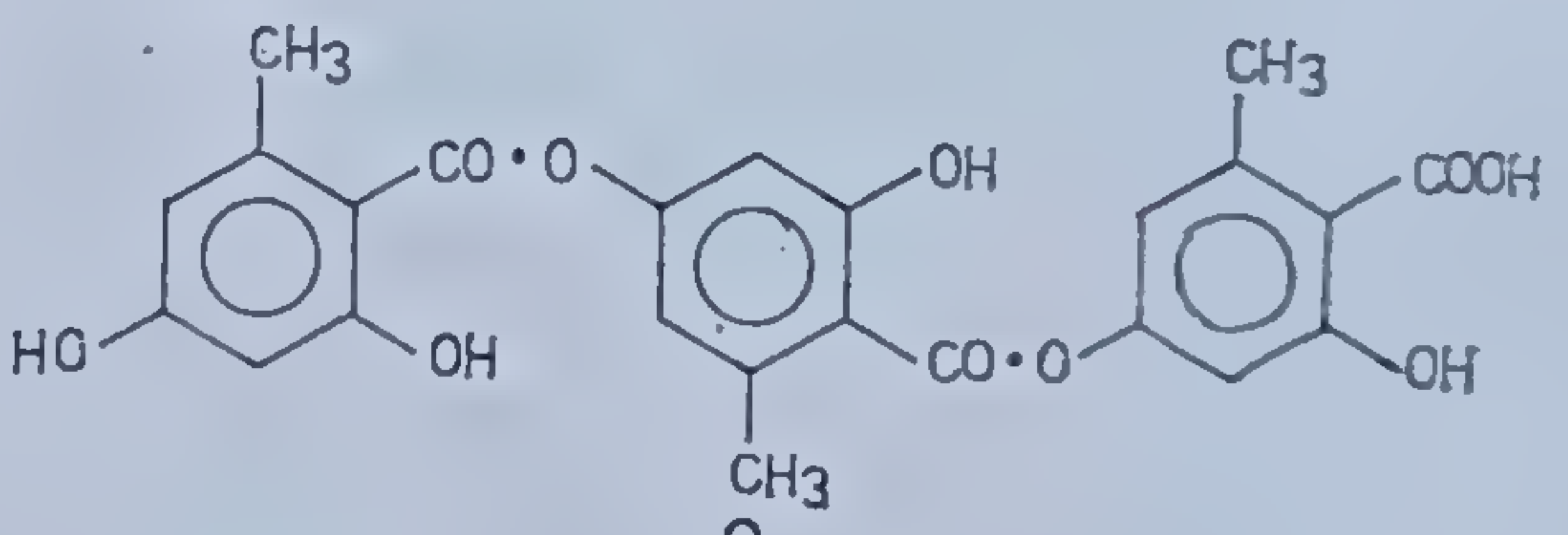
7

— *Acidul barbatinic* 8, p.t. 186...187°C, izolat din *Usnea barbata* (barba ursului sau mătreaţa de arbori) şi din *Alectoria implexa* este didepsida acidului metilorselic 3.


CH3
CO·O
CH3
OH
H3CO
OH
COOH
CH3
CH3

8

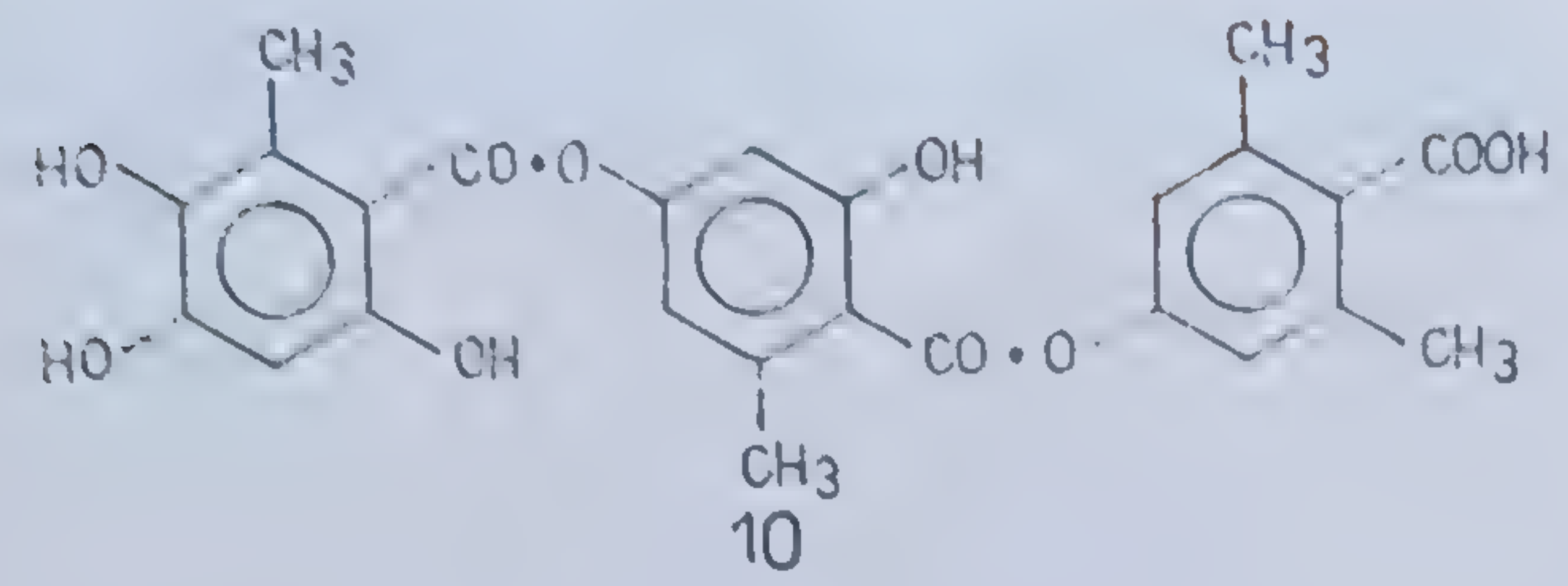
— *Acidul giroforic* 9, p.t. 220°C (desc.), izolat din diferite soiuri de *Gyrophora Parmelia* şi *Gyrophora esculenta* este o tridepsidă a acidului orselic 2.


CH3
CO·O
OH
CH3
COOH
HO
OH
CO·O
OH
CH3

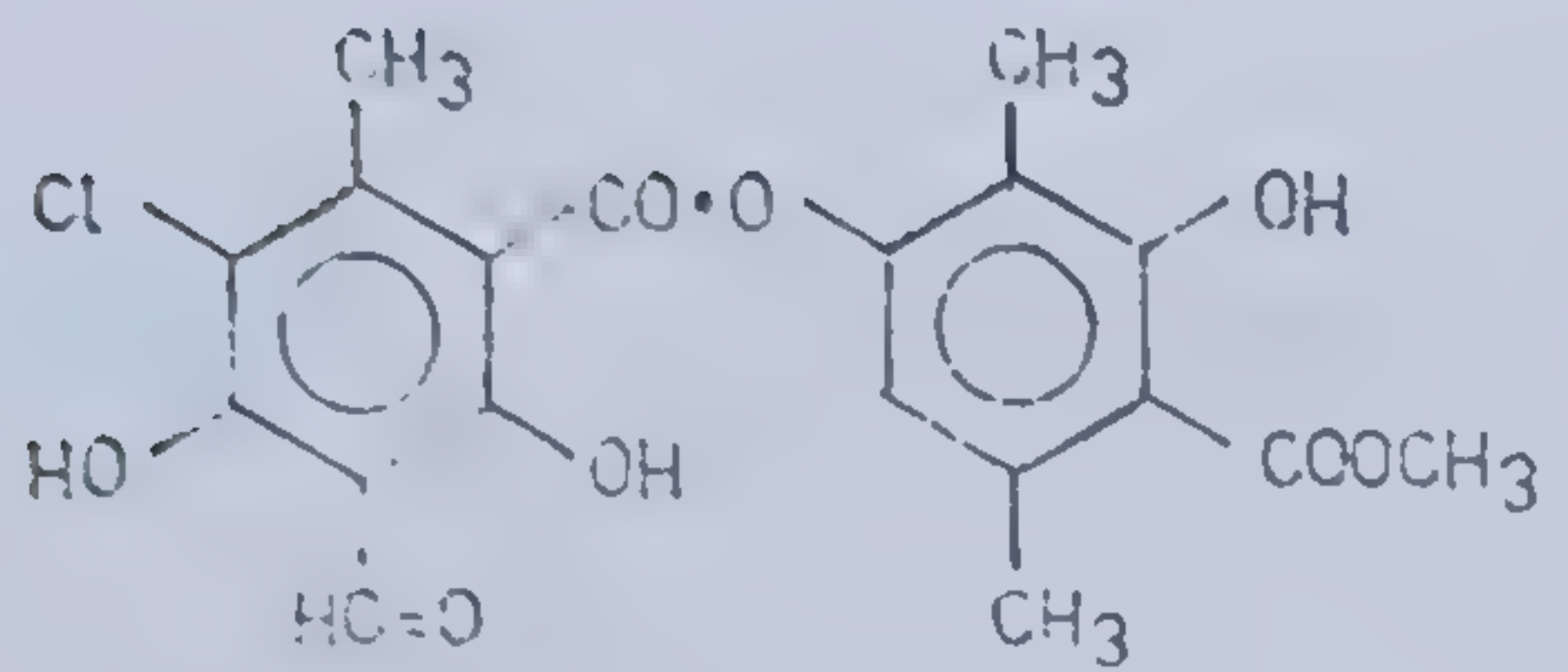
9

— *Acidul hiascinic* 10, p.t. 190°C (desc.), este o tridepsidă izolată din *Cetraria hiascens*.

— *Cloratranorina* 11, interesantă prin existenţa unui atom de clor în molecula sa, a fost izolată din *Evernia prunasti, Pseudevernia furfuracea* şi din diferite soiuri de *Lecanora*..

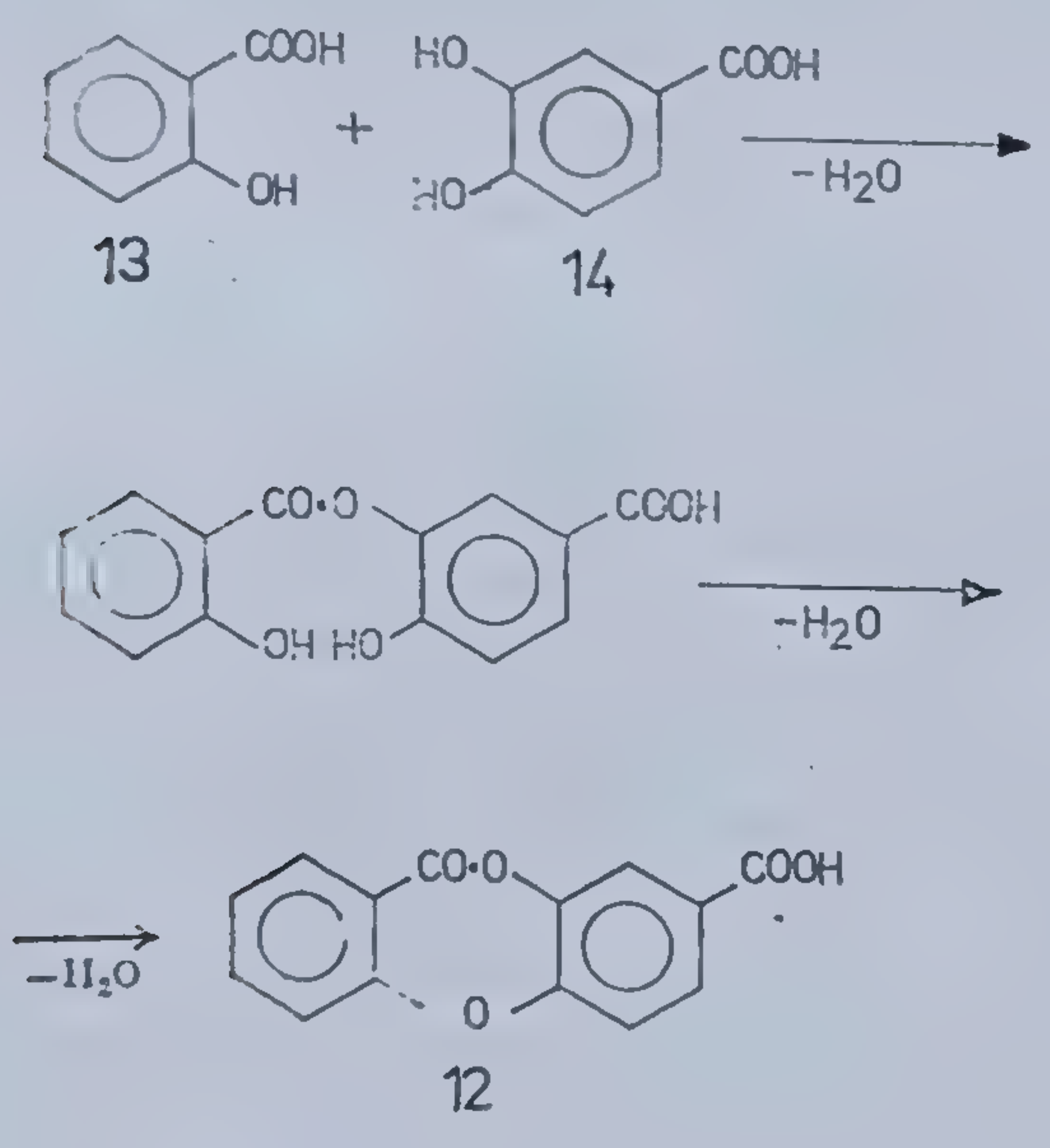


10



11

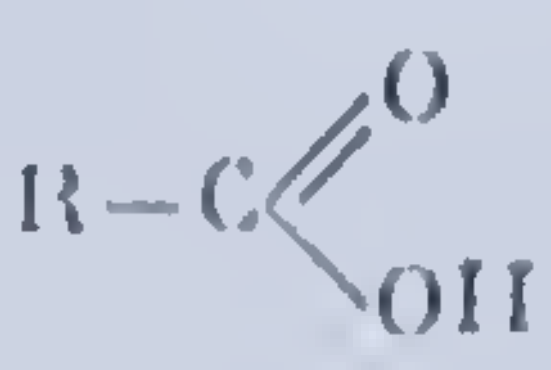
— *Depsidone*. **D.** în care cele două nuclee fenolice sînt unite şi printr-o legătură eterică au fost denumite *depsidone* (V. Asahina, F. Fuzikawa, 1934). Cele din regnul vegetal derivă ca şi d. de la acizi polihidroxibenzoici. Se menţionează depsidona **12** obţinută din acid salicilic **13** şi acid protocatechic **14**:



Ca şi la **d.** se disting două grupe de depsidone, grupa acidului orselic **2** şi grupa acidului metilorselic **3**. Proprietăţile fizice şi chimice ale depsidonelor se aseamănă cu cele ale **d.** Sînt substanţe cristalizate. Prin hidroliză blîndă se desface legătura depsidică, depsidona trecînd într-un eter difenilic. Cu hidroxizi alcalini concentraţi, eterul suferă decarboxilare parţială. Prezenţa **d.** şi depsidonelor în ţesuturile vegetale se recunoaşte prin reacţiile de culoare. Ele se extrag din materialul vegetal uscat prin tratare la cald cu solvenţi organici (eter, acetonă, benzen, cloroform); la răcirea extractului, cristalizează. V. şi *Derivaţi halogenaţi naturali*.

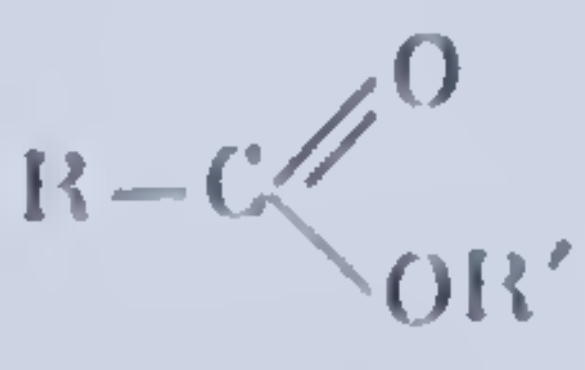
*Bibl.*: Bodea, C., *Tratat de biochimie vegetală*, vol. 2, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1965; Neniţescu, C. D., *Chimie organică*, vol. 2, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1980.

**DERIVAT FUNCŢIONAL**, compus obţinut prin modificarea unei funcţiuni chimice. Astfel, esterii (**2**), amidele (**3**), anhidridele (**4**), halogenurile de acil (**5**) şi nitrilii (**6**) sînt consideraţi **d.f.** ai acizilor carboxilici (**1**):



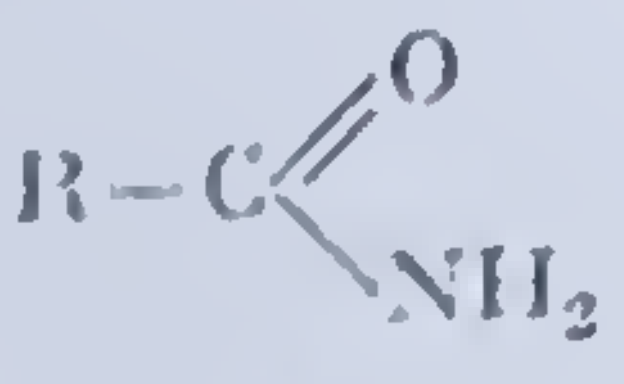
$R-C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{array}$

1



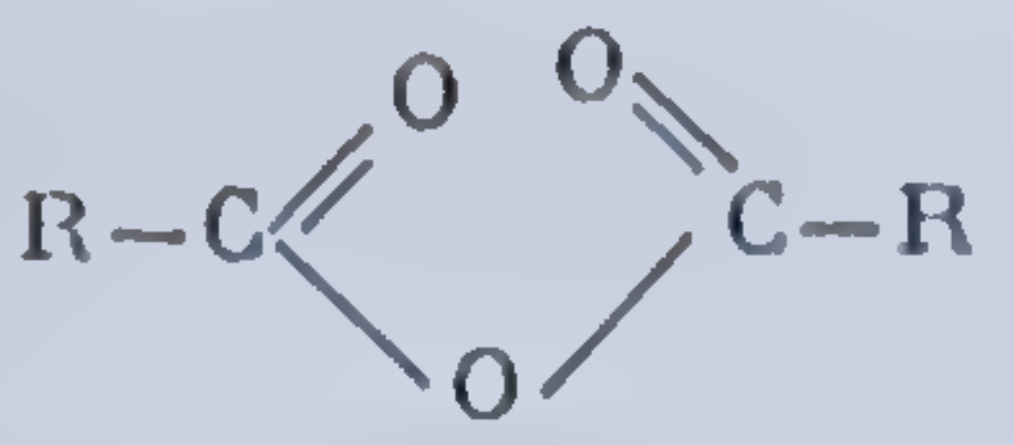
$R-C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OR'\end{array}$

2

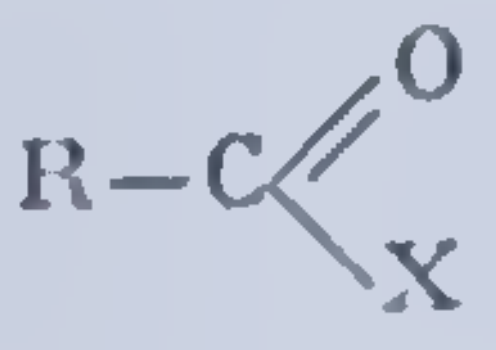


$R-C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown NH_2\end{array}$

3



4



$R-C\begin{array}{l}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown X\end{array}$

5

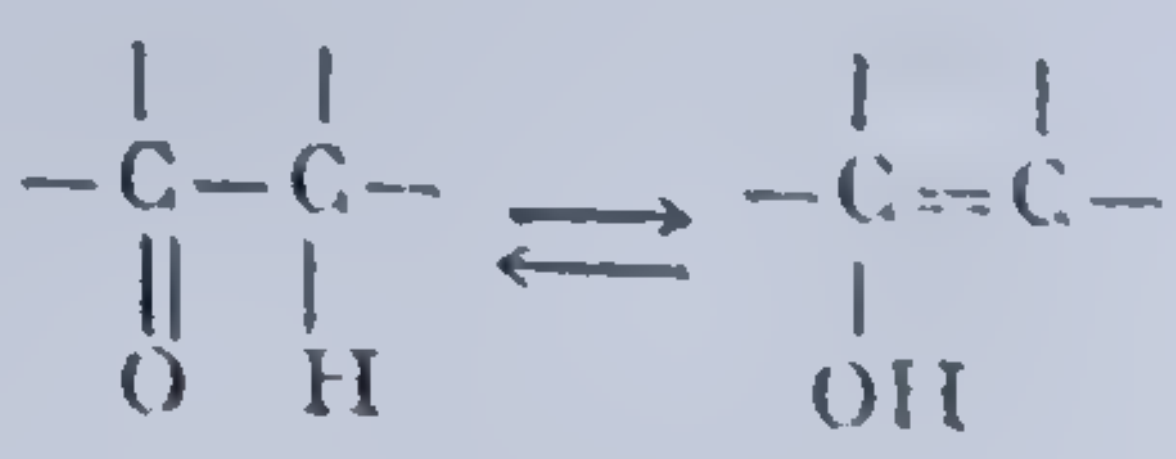
$R-C\equiv N$

6

V. şi *Funcţiune chimică*.

**DERIVATIZARE**, transformarea chimică a unor compuşi cu grupe foarte polare, cum ar fi hidroxil, carbonil, amino, tiol etc. în derivaţi funcţionali, eteri, esteri etc., ultimii fiind mai uşor de identificat în cromatografia în fază gazoasă. Prin **d.** analiza cromatografică se efectuează la temperatură joasă, componentele unui amestec prezintă de obicei semnale distincte, fiind în felul acesta facilitată identificarea atît a numărului de componente, cît şi a identităţii chimice a componentelor unui amestec. Avînd în vedere că în ultimii zece ani s-au dezvoltat şi metodele cromatografice cuplate cu spectroscopia de masă, ceea ce a crescut foarte mult posibilităţile de identificare a componentelor unui amestec de reacţie, metoda **d.** a căpătat o extindere şi mai mare fiind astăzi practicată în mod curent în analiza de alcooli, cetone, acizi şi mai ales a unor compuşi naturali, ce au mai multe grupe polare în constituţia lor, cum sînt zaharuri, polifenoli, hormoni sau a unor medicamente care au în constituţie simultan grupe hidroxil, carboxil şi amino. Cele mai importante metode de **d.** sînt sililarea, acilarea şi alchilarea.

**Sililarea** este metoda prin care se introduce o grupare trimetilsilil $(CH_3)_3Si$. Funcţiile chimice care se pot silila sînt: hidroxil, carbonil, carboxil, tiol, amine primare şi secundare, fenoli etc. Gruparea carbonil se silanizează sub formă de enol; celelalte funcţii chimice menţionate reacţionează cu agenţi de **d.** ca atare:

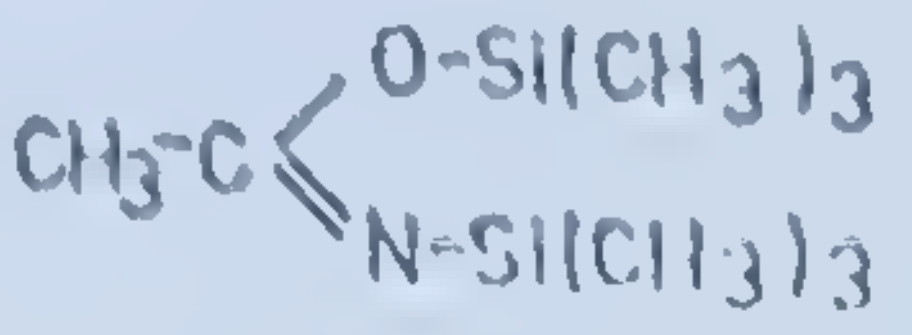


$$-\overset{|}{\underset{\overset{\|}{O}}{C}}-\overset{|}{\underset{\overset{|}{H}}{C}}- \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{\overset{|}{OH}}{C}}=\overset{|}{C}-$$

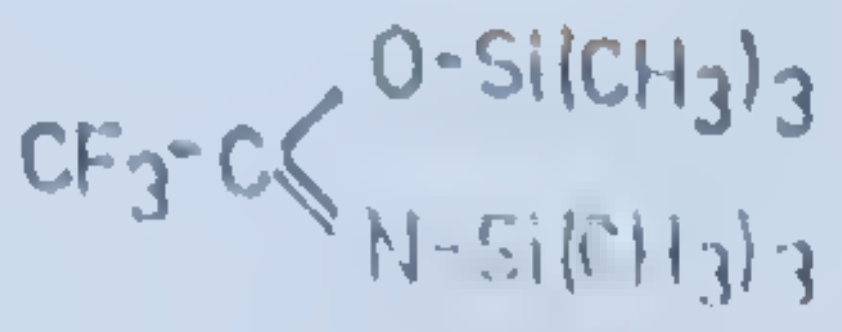
Alegerea agentului de sililare se face în funcţie de natura funcţiei chimice care urmează a se derivatiza, recomandîndu-se consultarea literaturii de specialitate pentru a utiliza cele mai eficiente procedee. Printre cei mai importanţi compuşi de sililare se menţionează trimetilclorosilanul (**1**), N, O-*bis* (trimetilsilil) acetamida (BSA) (**2**), N, O-*bis*-trimetilsililtrifluoroacetamida (BSTFA) (**3**), N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida (MSTFA) (**4**), N-metil-N-(*t*-butildimetilsilil)trifluoroacetamida (MTBSTFA) (**5**), N-trimetilsililimidazolul (TMSI) (**6**), N-trimetilsilildietilamina (TMSDEA) (**7**), hexametil-disilazanul (HMDS) (**8**). Agenţii de silanizare se utilizează fără solvenţi sau cu solvenţi (anhidri), ca piridină (care uneori este utilă şi în calitate de bază, în cazurile în care efectuează silanizare cu compuşi organoclorosilanici), dimetilformamidă, dimetilsulfoxid, tetrahidrofuran şi acetonitril.

$(CH_3)_3Si-Cl$

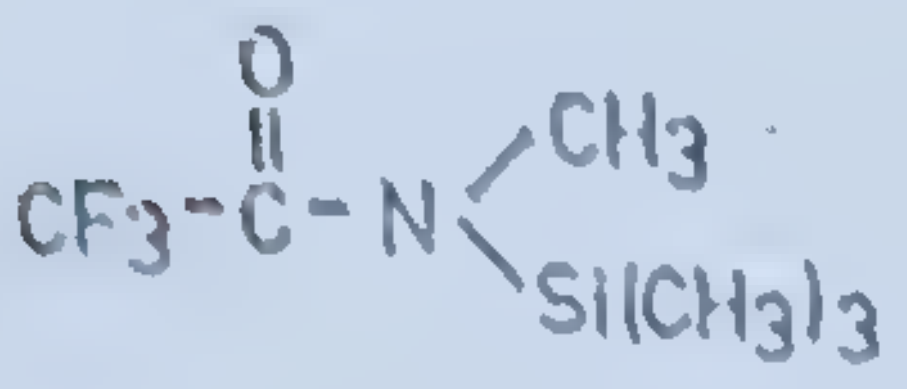
1



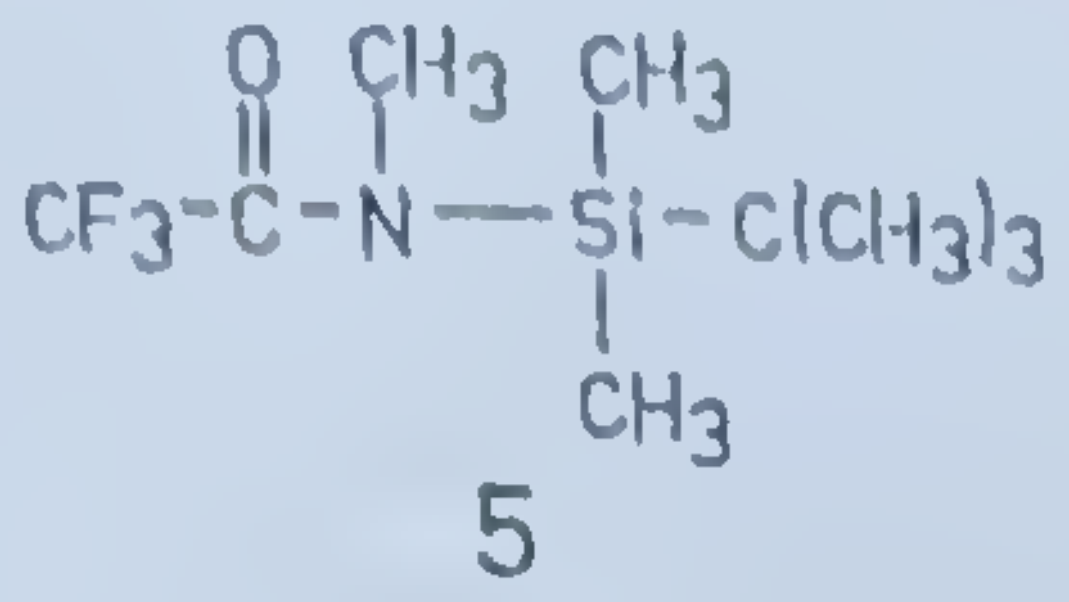
2



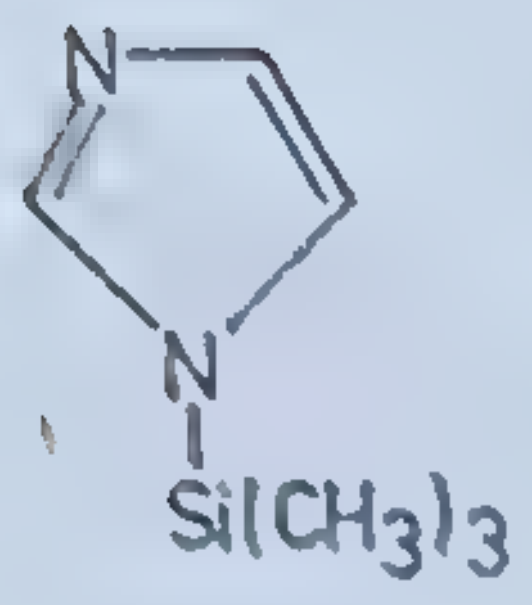
3



4



5



6

$(CH_3)_3Si-N(C_2H_5)_2$

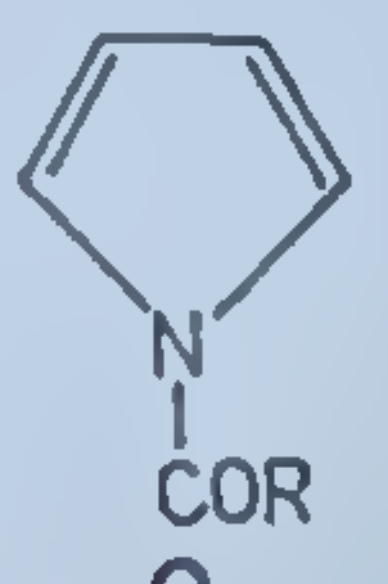
7

$(CH_3)_3Si-NH-Si(CH_3)_3$

8

În practică, în prezent, se preferă utilizarea unor amestecuri de agenţi de silanizare. Astfel, pentru silanizarea de compuşi hidroxilici împiedecaţi steric, se recomandă folosirea unui amestec de BSTFA+1 % $(CH_3)_3SiCl$. N-trimetilsililimidazolul este cel mai puternic agent de silanizare cunoscut pînă în prezent. Este preferat la **d.** compuşilor steroidici (atît a grupărilor OH, cît şi carbonil) şi a zaharurilor. Amestecurile de agenţi de silanizare fiind agenţi de **d.** mai puternici, permit efectuarea reacţiei în timp mai scurt şi uneori în condiţii mai comode din punct de vedere experimental. În funcţie de natura grupării care urmează a fi sililată, **d.** se efectuează între 20...80°C, timp de 5 min—12 h.

**Acilarea** se foloseşte pentru **d.** grupărilor —OH, a aminelor primare şi secundare. Ca agenţi de acilare se utilizează derivaţi ai acizilor trifluoracetic, pentafluoropropionic şi heptafluorobutiric. Derivaţii acilaţi ai imidazolului (9) reacţionează uşor chiar cu azotul din indoli.



9

$R = CF_3, CF_3CF_2, CF_3CF_2CF_2$, $(RCO)_2O$

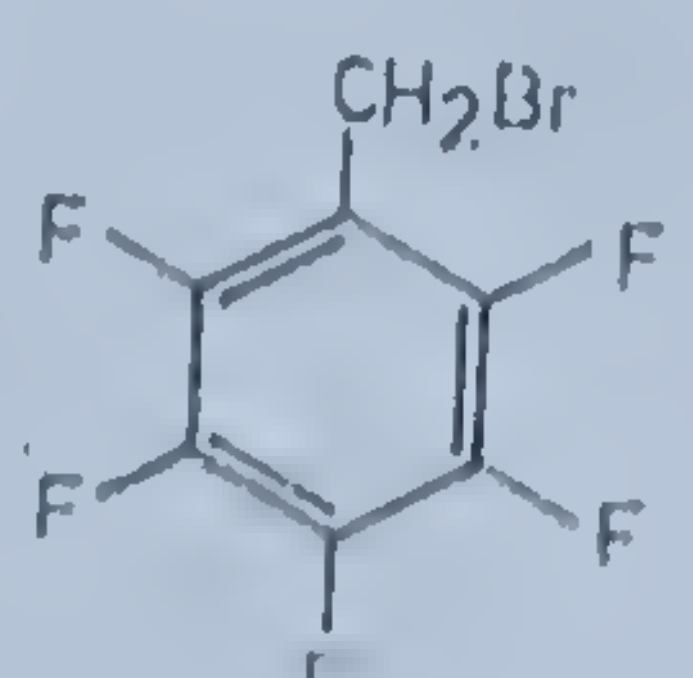
10

În cazul utilizării anhidridelor, se recomandă adăugarea de trietilamină. Derivaţii obţinuţi prin acilare cu compuşi ai fluorului sînt ideali în cromatografia gazoasă, deoarece compuşii fluoruraţi astfel obţinuţi sînt uşor de identificat cu detectoare cu ionizare de flacără sau captură electronică.

**Alchilarea** se utilizează mai ales pentru reacţii de esterificare. Ca agent de alchilare se foloseşte diazometanul **11**, agent puternic de esterificare a acizilor carboxilici.

$CH_2N_2$

11



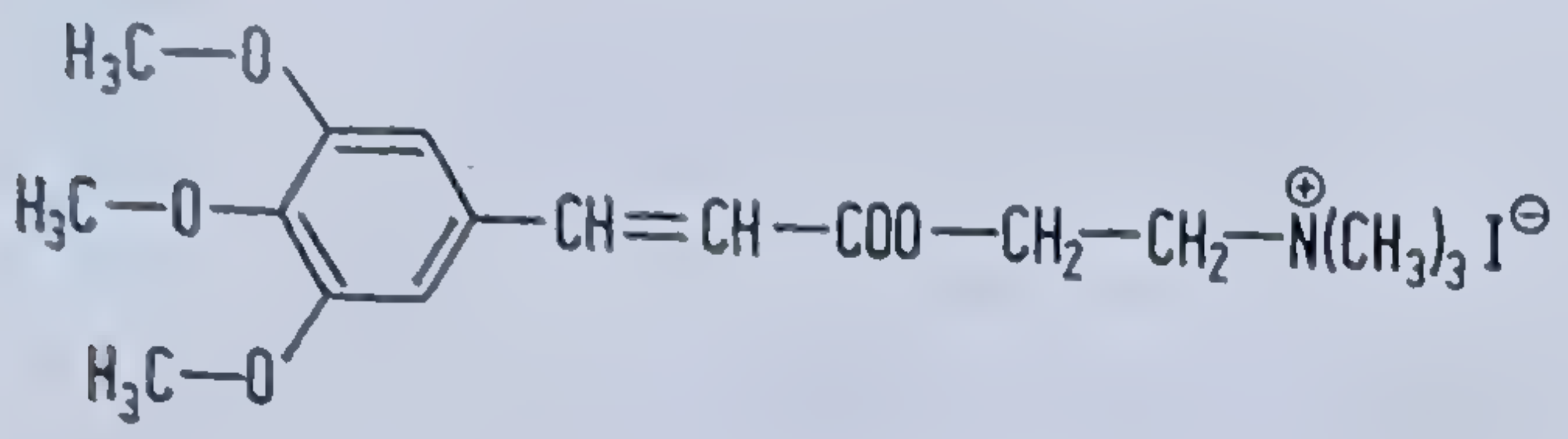
12

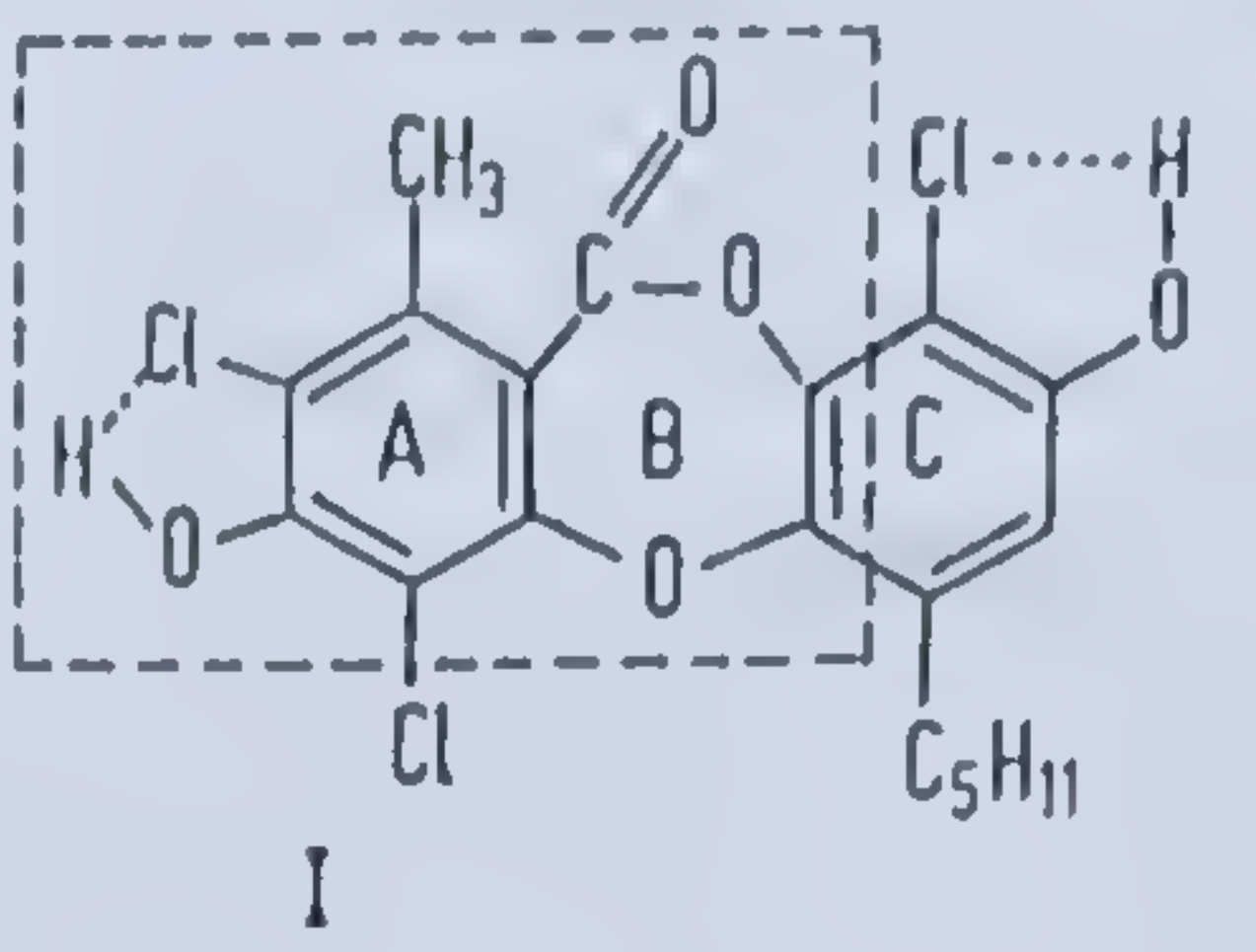
$BF_3 \cdot CH_3OH$

13

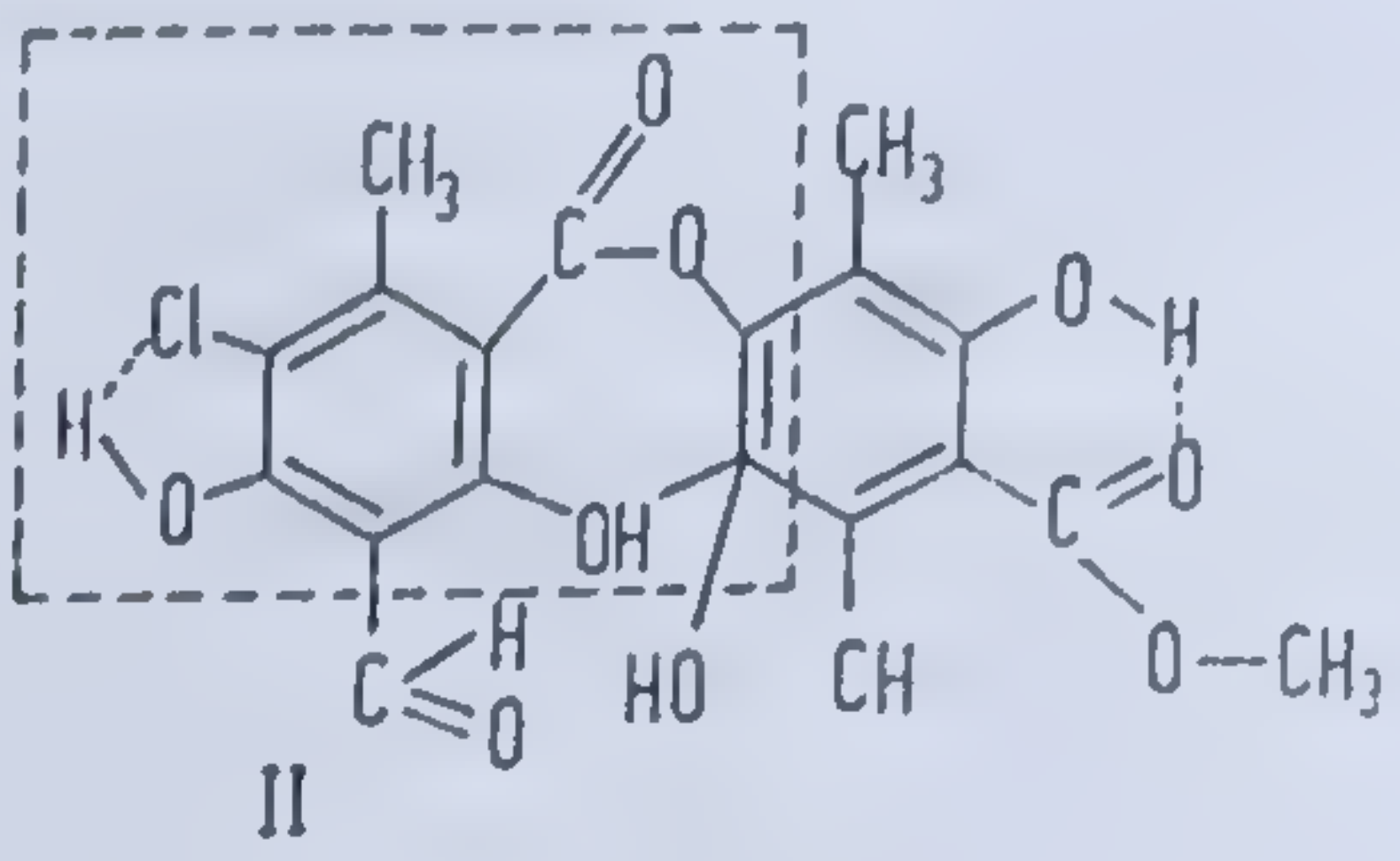
Se prepară din N-metil-N-nitrozo-N′-nitroguanidină în eter şi hidroxid de sodiu. Bromura de pentafluorobenzil **12** este folosită pentru alchilări, în condiţiile reacţiilor de transfer de fază (sulfat acid de tetrabutilamoniu, hidroxid de sodiu şi cu clorură de metilen). Esterificarea acizilor graşi se efectuează convenabil cu trifluorobormetanol **13.**

**DERIVAŢI HALOGENAŢI NATURALI,** compuşi organici care conţin unul sau mai mulţi atomi de halogen. Din acest punct de vedere compuşii halogenaţi naturali sînt de două tipuri: mono- şi polihalogenaţi. Compuşii monohalogenaţi pot fi clasificaţi, la rîndul lor, în funcţie de natura halogenului în compuşi: fluoruraţi, cloruraţi, bromuraţi şi ioduraţi. Acelaşi lucru poate fi valabil, în principiu, şi pentru compuşii polihalogenaţi, cu rezerva că în această situaţie intervine posibilitatea suplimentară ca aceştia să conţină atomi de halogen de acelaşi fel sau diferiţi; în această situaţie sînt compuşii homopolihalogenaţi şi, respectiv, heteropolihalogenaţi. În ceea ce priveşte reactivitatea compuşilor halogenaţi — criteriu foarte important în chimia compuşilor halogenaţi — în cazul compuşilor naturali trebuie să se aibă în vedere două aspecte. Primul, referitor la compuşii halogenaţi cu reactivitate mărită. În privinţa acestora pentru moment se cunoaşte faptul că datorită reactivităţii lor extreme ei nu se acumulează în condiţii naturale, implicit nu au putut fi izolaţi şi deci pînă la această dată nu se cunosc. Chiar compuşii cu reactivitate normală sînt destul de rari în natură. Această situaţie este normală, într-un anumit fel, problema reprezentînd importanţă practică. Din punct de vedere teoretic însă, prezintă un interes foarte mare şi este de presupus că elemente atît de electronegative şi cu proprietăţi atît de interesante nu pot constitui puncte ignorate ale metabolismului oricărei fiinţe, indiferent de nivelul său de dezvoltare. Acest lucru este de aşteptat cu atît mai mult cu cît apariţia vieţii şi primele sale stadii de dezvoltare (foarte lente, lungi şi importante pentru viitorul pe care îl trăim) s-au desfăşurat în apele oceanului primar sub presiunea, nu numai osmotică, a unei componente halogenice predominante a soluţiei primare. De aceea este de aşteptat că, cel puţin în anumite situaţii, componenţii halogenaţi cu reactivitate mărită să constituie intermediarii unor procese metabolice. Acest fapt este cu atît mai posibil cu cît asemenea compuşi aflaţi foarte aproape de starea ionică (starea cea mai importantă a halogenilor în natură) se află pe drumul trecerii din regnul mineral în lumea vie. Acest fapt este insuficient cercetat în momentul de faţă, există numeroase dovezi indirecte în favoarea sa, dar se cunosc puţine lucruri care să îl stabilească definitiv. Cel de al doilea aspect al problemei compuşilor halogenaţi se referă la problema existenţei în natură a compuşilor halogenaţi cu reactivitate redusă. În această privinţă lucrurile se prezintă destul de bine pentru nivelul cunoaşterii noastre în sensul că, fără un efort deosebit (adică fără a fi fost necesare cercetări speciale) se cunosc un număr apreciabil de asemenea compuşi. Ceva mai mult, uneori există şi anumite cunoştinţe asupra formării lor, mai puţin asupra rolului acestora. Din punct de vedere al structurii chimice, aceşti derivaţi fac parte dintr-un număr relativ redus de clase. Cele mai importante categorii de structuri halogenate sînt: nucleele aromatice halogenate (de regulă fenolice cu halogen în poziţiile *o* şi/sau *p*, şi adesea stabilind legături de H cu OH fenolic); acizi carboxilici (*alfa* sau *beta* halogenaţi); alcooli (sau esteri ai acestora) alfa-halogenaţi (cu halogen în poziţie alilică); nuclee aromatice nesubstituite; nuclee aromatice în structuri polinucleare condensate (avînd grupe OH fenolice în poziţia *p*). Din punct de vedere al răspîndirii în natură şi al rolului lor aceşti derivaţi sînt pe cît de importanţi pe atît de interesanţi. Este remarcabil faptul că, în deplin acord cu reactivitatea chimică generală a halogenilor în natură, se întîlnesc derivaţi ai Cl, Br şi I (pentru ultimul cunoscîndu-se şi felul în care este rezolvată problema reactivității sale foarte reduse și a menținerii sale în limite normale), în timp ce derivații cu fluor, care ar pune probleme foarte grele de conducere a reacției, apar extrem de rar și numai în structuri foarte simple. Asupra existenței derivaților ionici ai halogenilor nu este potrivit să se insiste, aceștia neputînd fi considerați ca aparținînd ferm unei anumite structuri, înlocuirea lor putînd surveni în orice moment, prezența lor fiind nesigură. Totuși, unele excepții există și nu contravin cunoștințelor generale asupra legăturilor chimice și reactivității compușilor. Un asemenea exemplu: iodura de sinapină din uleiul eteric din *Sinapsis alba* și din drogul chinezesc extras din planta *Draba nemorosa*:

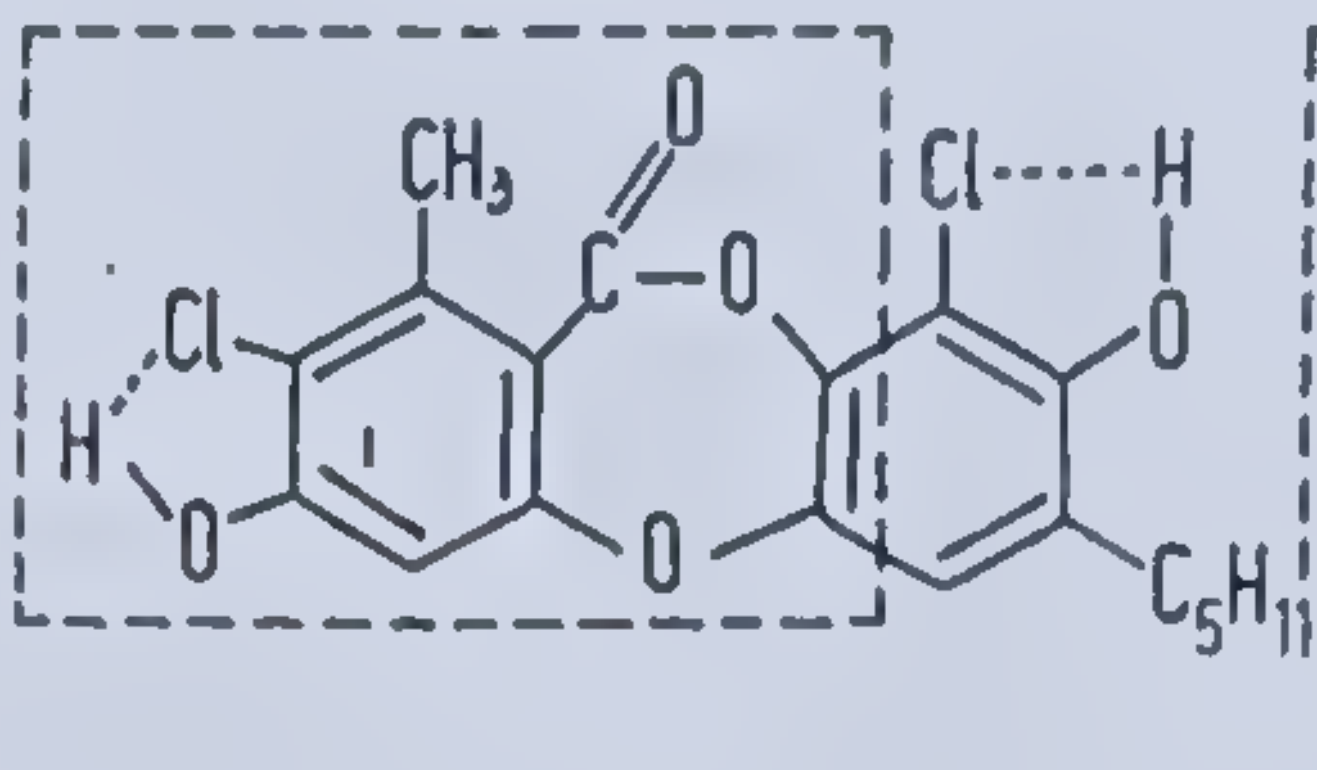




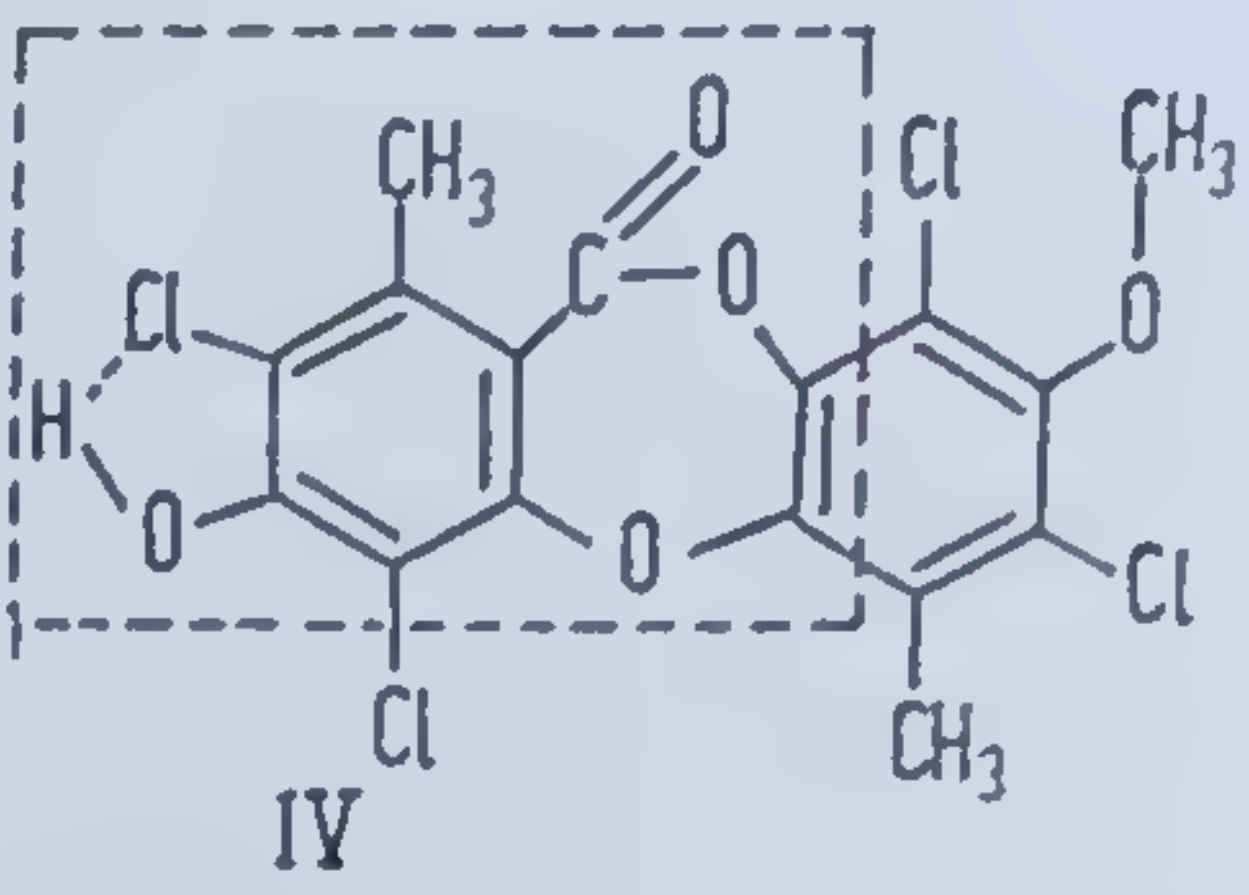
I



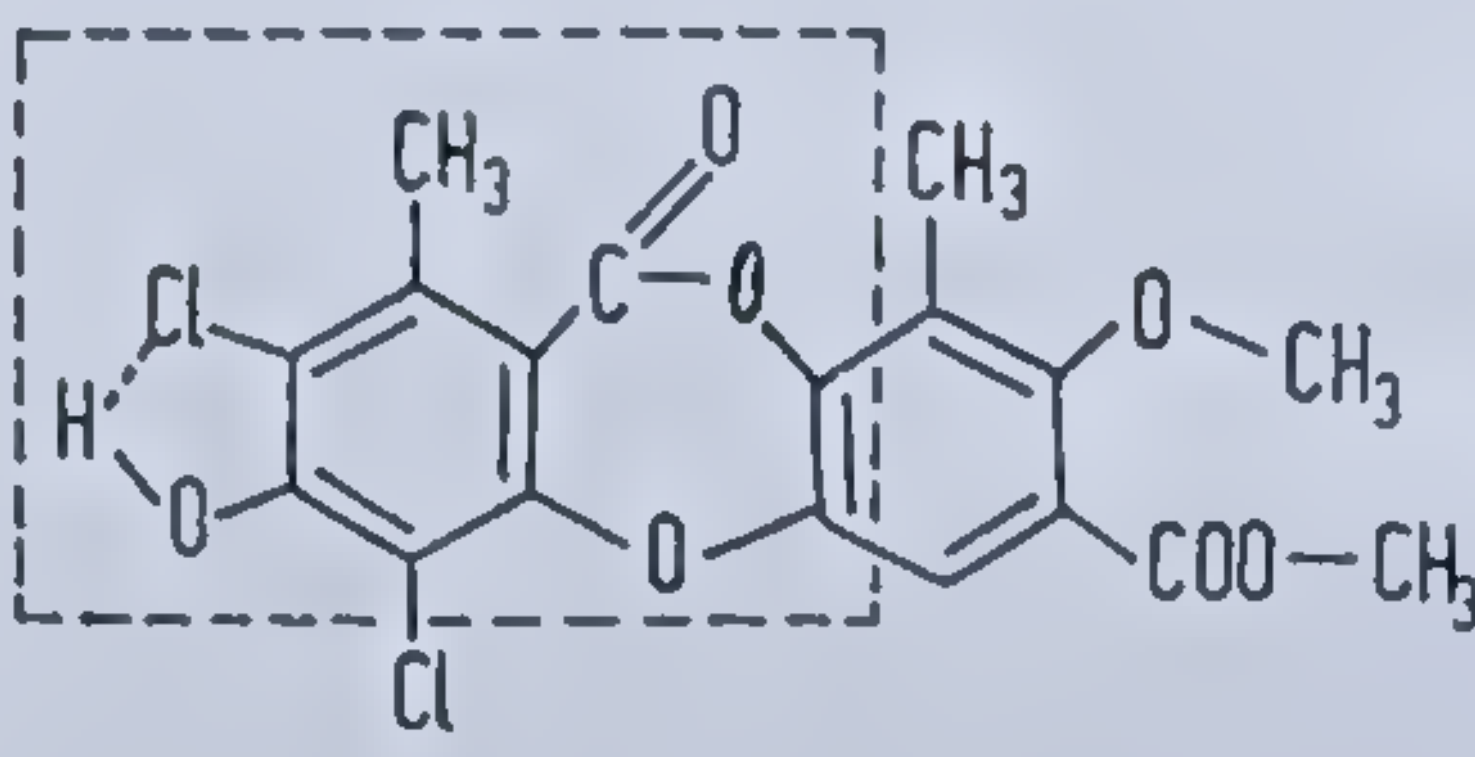
II



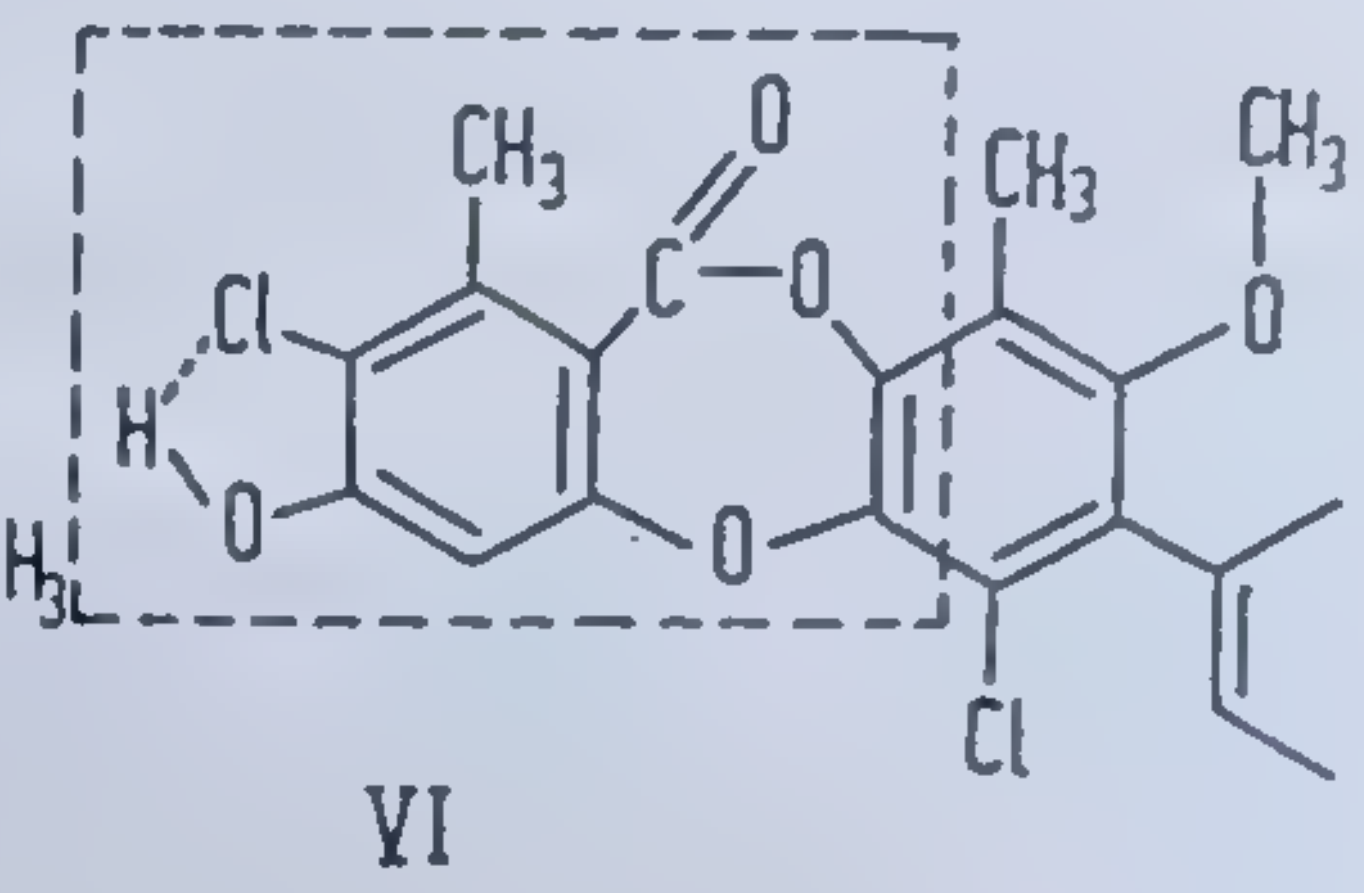
III



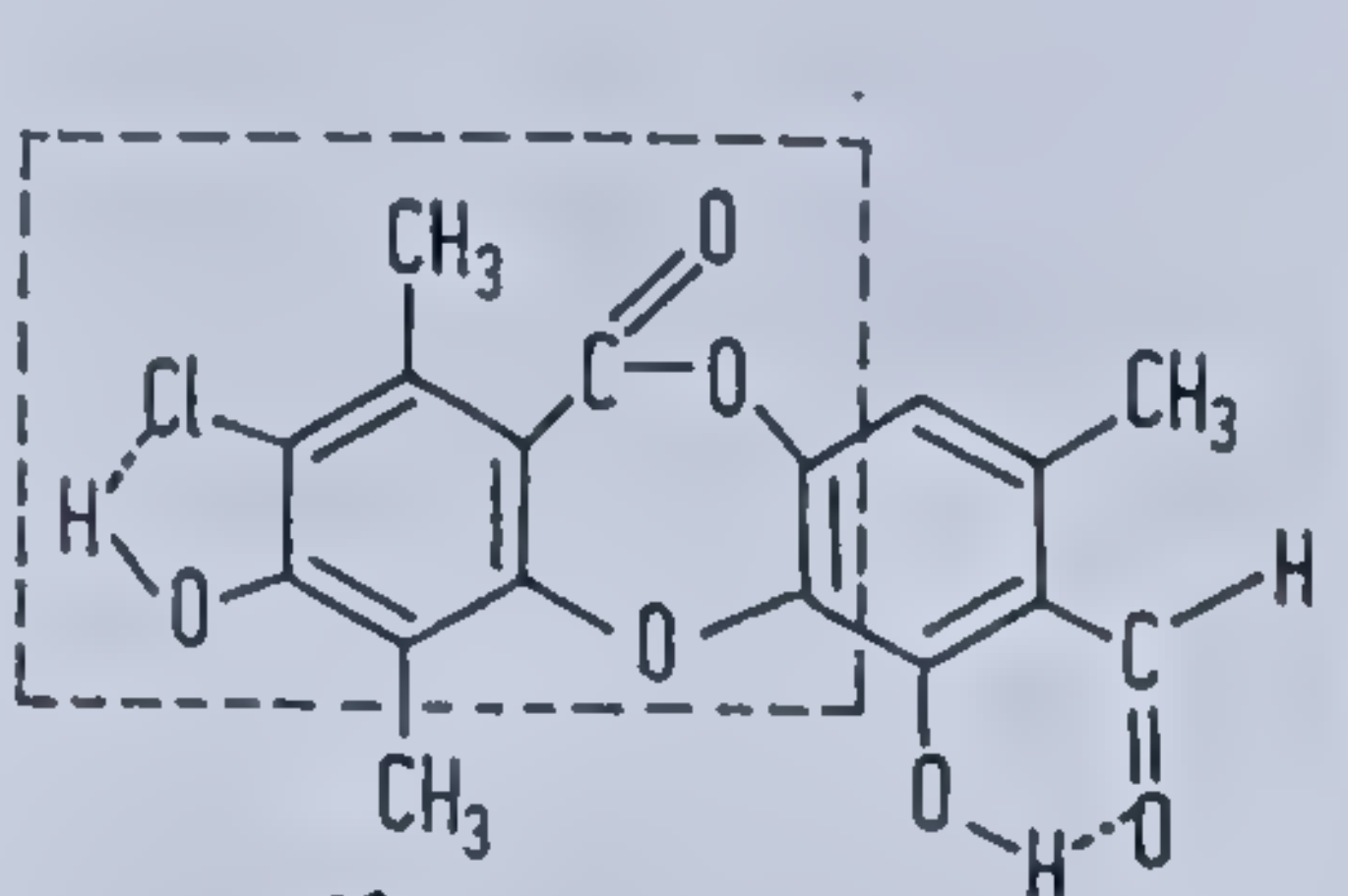
IV



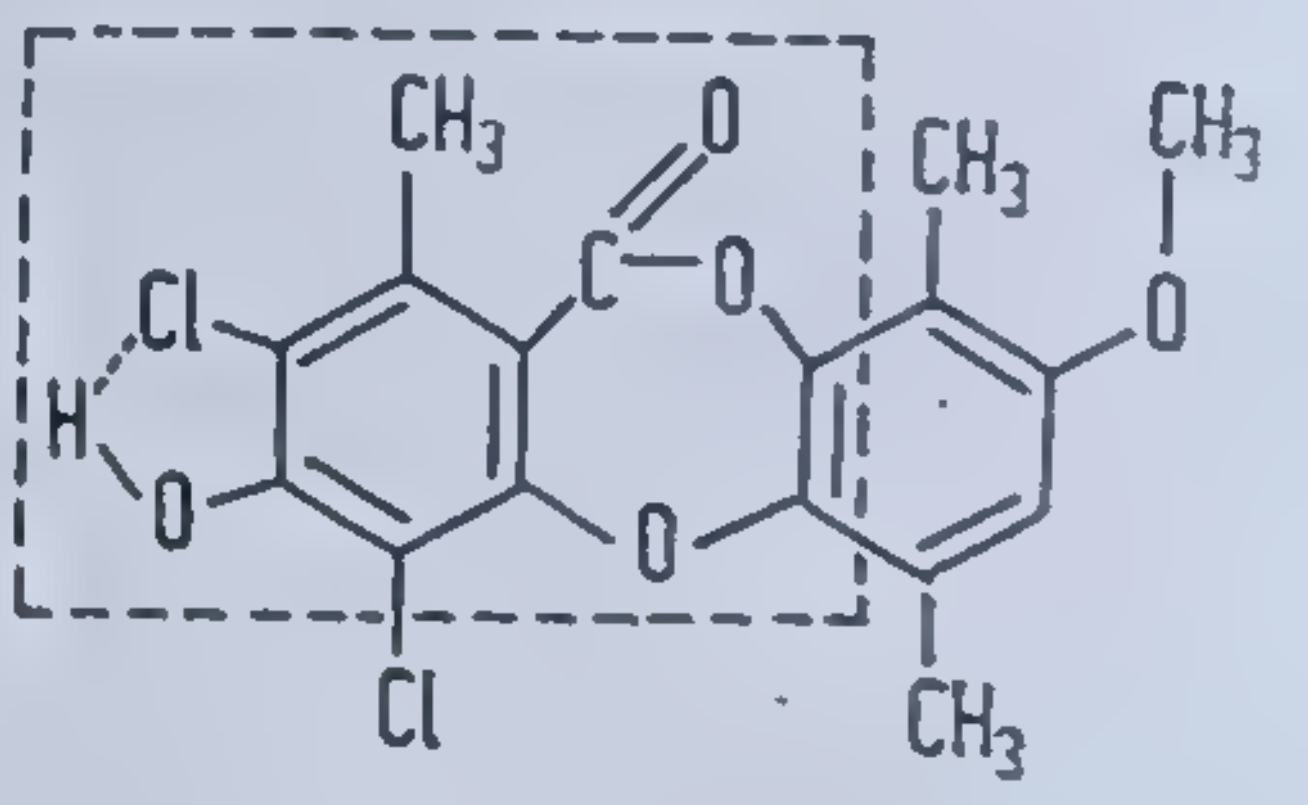
V



VI

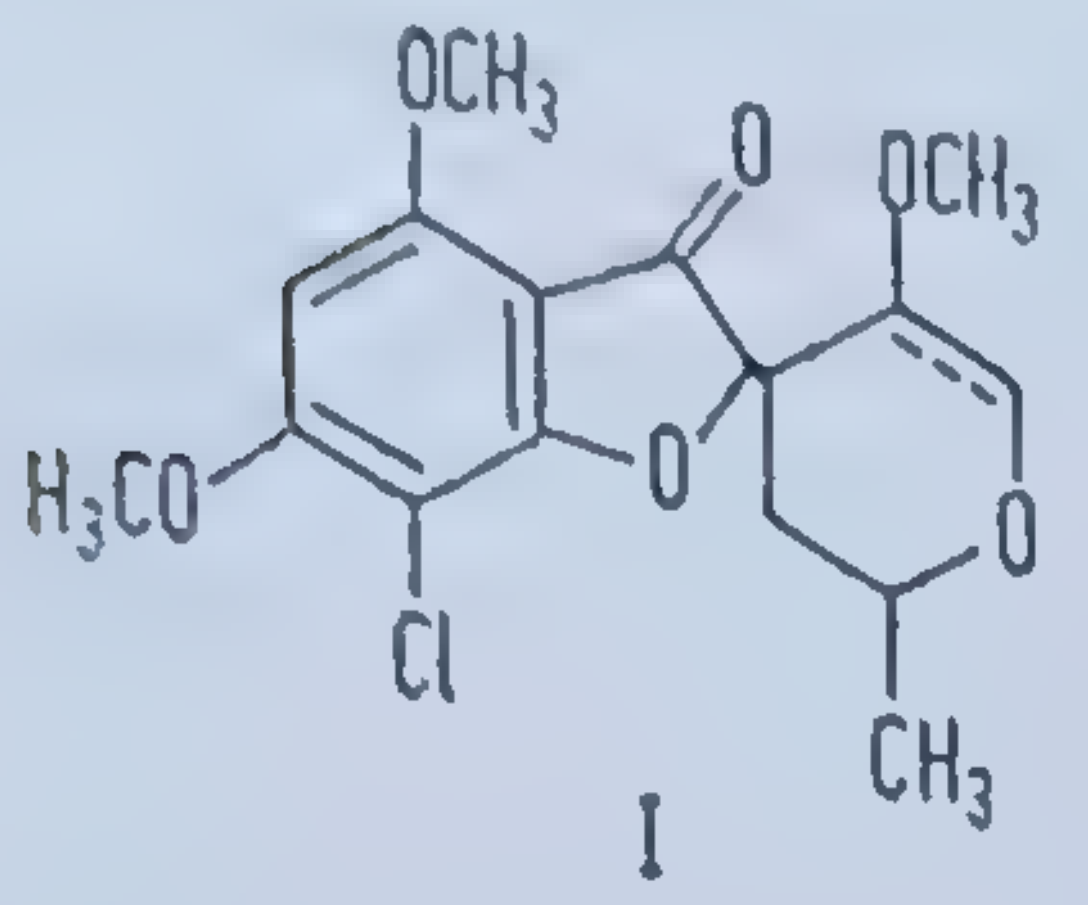


VII

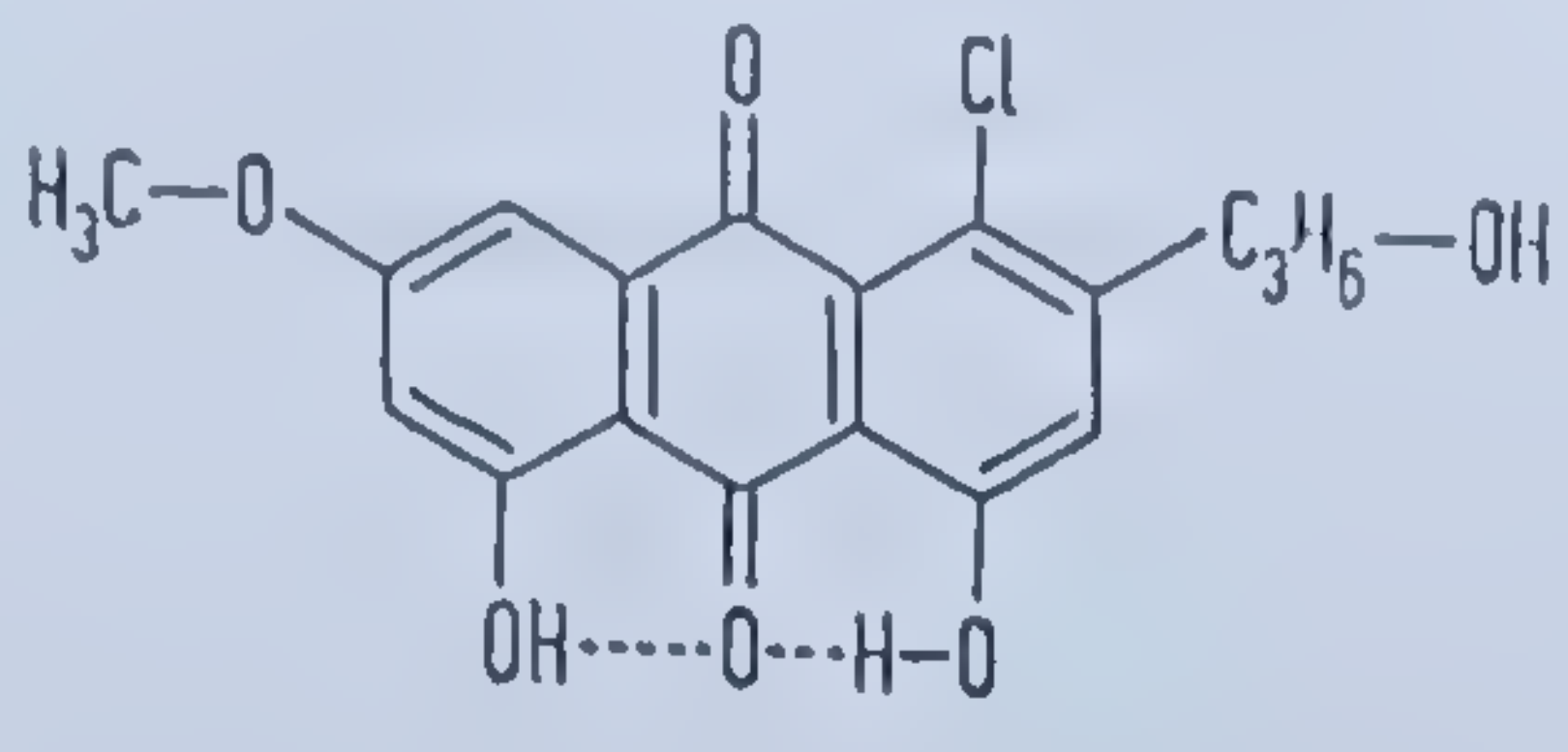


VIII

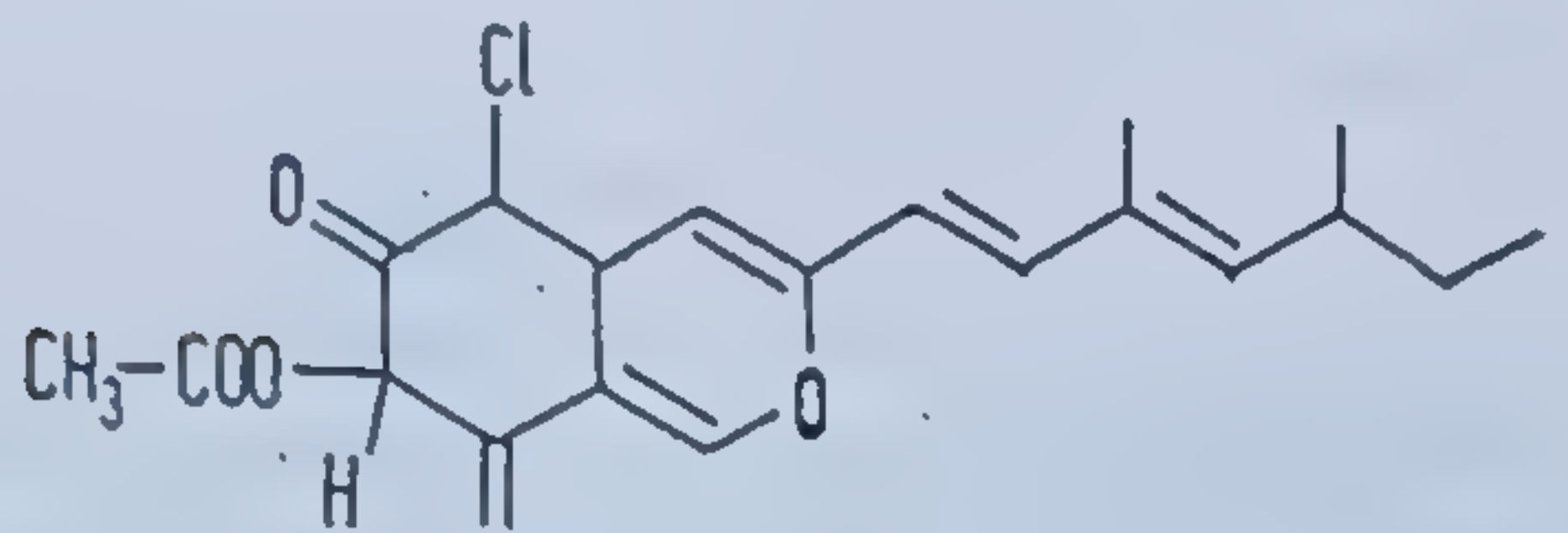
Acest caz este interesant, printre altele, și prin raritatea sa, căci de regulă atunci cînd o structură organică de natură cationică necesită echilibrarea electrostatică printr-un anion monoatomic (halogenură) acesta este $Cl^-$. Din punct de vedere al nivelului taxonomic, derivații halogenați se găsesc repartizați la toate nivelele, se găsesc în mucegaiuri, în licheni (o formă de simbioză a acestora cu algele monocelulare), în algele pluricelulare, plante superioare, în vertebrate (mamifere, inclusiv om), în spongieri, în moluște. În privința abundenței lor, derivații clorurați sînt cei mai bine reprezentați, constituind majoritatea derivaților halogenați cunoscuți. Ei fac parte din patru categorii mai importante, și anume: a) depsidone; b) antibiotice; c) alcaloizi vegetali (din plante superioare); d) alcooli nesaturați. În cazul ultimelor două categorii se întîlnește situația de component al unor acizi carboxilici care acilează amine sau alcooli provenind de la amine. Depsidonele sînt substanțe heterociclice, alchilfenolice derivate de la acizi fenolici carboxilici. Ele conțin două nuclee aromatice laterale și unul heterociclic central format prin operații succesive de esterificare și eterificare. Cele mai importante substanțe din această clasă au fost izolate din fungi (în special *Aspergillus)* și din licheni. Deși rolul lor fiziologic este încă insuficient cercetat și cunoscut, anumite proprietăți fiziologice sînt cunoscute. Pentru depsidonele halogenate (clorurate) este foarte caracteristică toxicitatea față de animalele cu sînge cald și rece. Principalele depside și depsidone halogenate sînt, în ordine alfabetică: Cestina (I) (izolată din fungii *Aspergillus ustus* și *nidulans)*; Cloratranorina (II) (izolată din lichenii *Evernia prunastri, Pseudovernia furfuraceea, Lecanora sp.* și mulți alții); Descloronornidulina (III) (izolată din fungii *Aspergillus ustus* și *nidulans)*; Diploicină IV (izolată din *Diploicia canescens)*; Gangaleoidină (V) (izolată din lichenul *Lecanoria gangaleoides)*; Nidulina (VI) (izolată din fungul *Aspergillus nidulans)*; Panarina (VII) (izolată din *Pannaria lanuginosa)*; Vicanicina (VIII) (izolată din *Teloschistes flavicans)*. După cum reiese din structurile prezentate, pentru cele trei cicluri A, B, C, formula I, se remarcă existența unei configurații comune, delimitată prin perimetrul punctat, mai puțin compusul III care fiind o depsidă și nu o depsidonă are ciclul B deschis. Cu excepția descloronornidulinei (III), toți compușii au în inelul A în poziția *para* față de gruparea metil un atom de clor (I, IV, V, VI, VIII), un radical metil (VII), sau o altă grupă (CHO pentru compusul II). De asemenea, din punctul de vedere al prezenței halogenului este cunoscut faptul că în cazul compusului I se cunoaște și compusul neclorurat, atronorina, prezent în același lichen, ceea ce demonstrează faptul că halogenul este introdus în nucleul depsidei de către o enzimă specifică — o halogenază. Același lucru este valabil și pentru depsidonă, unde se cunosc descloronornidulina (III), compusul dihalogenat, și nidulina (VI), compusul trihalogenat, ambele prezente în fungul *Aspergillus nidulans*. Acest fapt are o semnificație deosebită pe linia unui anumit sens, fond metabolic comun, ceea ce ridică problema valorii taxonomice a unor reacții biochimice. A doua categorie de compuși clorurați ale căror funcții fiziologică și metabolică sînt bine stabilite o constituie antibioticele. Formarea compușilor se împarte între două categorii taxonomice destul de înrudite și anume fungii genului *Penicillium* și actinomycetele genului *Streptomyces*. Deși cu o structură diversă, metaboliții sintetizați au în comun (în afara clorului și a faptului că este vorba de derivați de regulă mono- și nu polihalogenați, structurile aromatice realizate, sau de la care s-a pornit. Compușii sînt în ordine alfabetică: griseofulvină (I) (izolată din *Penicillium grizeofulvum* și *janczewski)*; nalgiolaxină (II) (izolată din *Penicillium nalgiovensis)* și sclerotiarină (III) (izolată din *Penicillium sclerotiarum, multicolor* și *implicatus)* pentru fungi și aureomicină (IV) (izolată din *Streptomyces aureofaciens)* și cloramfenicol (V) (izolat din *Streptomyces venezuelae)* pentru *Actinomycetae*; și într-un caz (fungi) și în celălalt *(Actinomycete)* există halogen nearomatic, respectiv în cazul sclerotiarinei (III) și al cloramfenicolului (V). În cazul aureomicinei (IV) este remarcabil faptul că există tot în *Streptomyces aureofaciens* și derivatul neclorurat corespunzător (tetraciclina), cel puțin tot atît de frecvent sintetizat și cunoscut ca mijloc terapeutic. Acest fapt pledează pentru existența unei halogenaze care introduce atomul de clor în molecula tetraciclinei. În anumite condiții — absența clorurilor din mediul de cultură —, microorganismul admite substituția acestuia prin brom, rezultînd un antibiotic bromurat în aceeași poziție și cu aceleași însușiri fiziologice. Acest fapt dovedește, în afara adaptabilității microorganismului, posibilitatea existenței unei specificități mai largi a halogenazei respective. De altfel, această trăsătură ste normală în cazul unor taxoni cu posibilități biosintetice



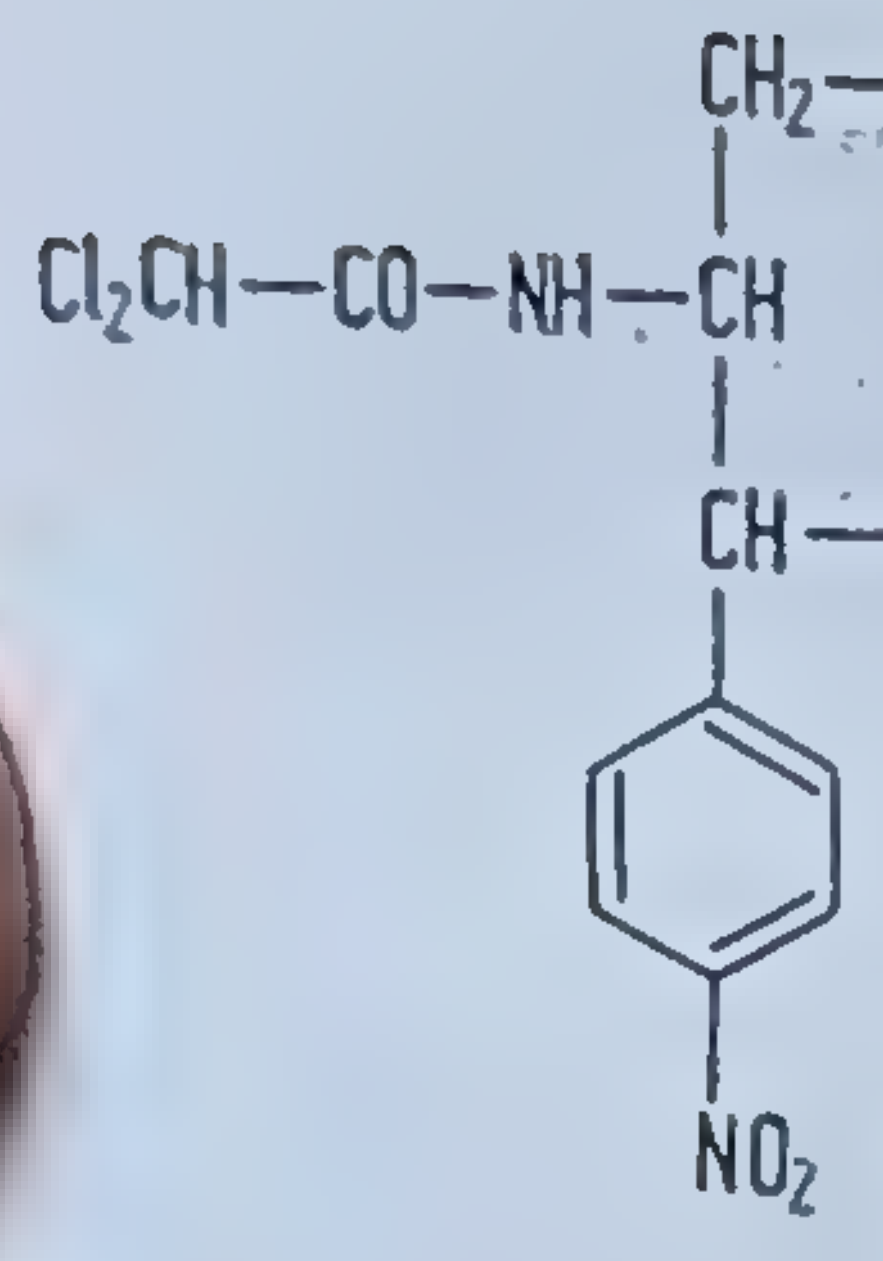
I



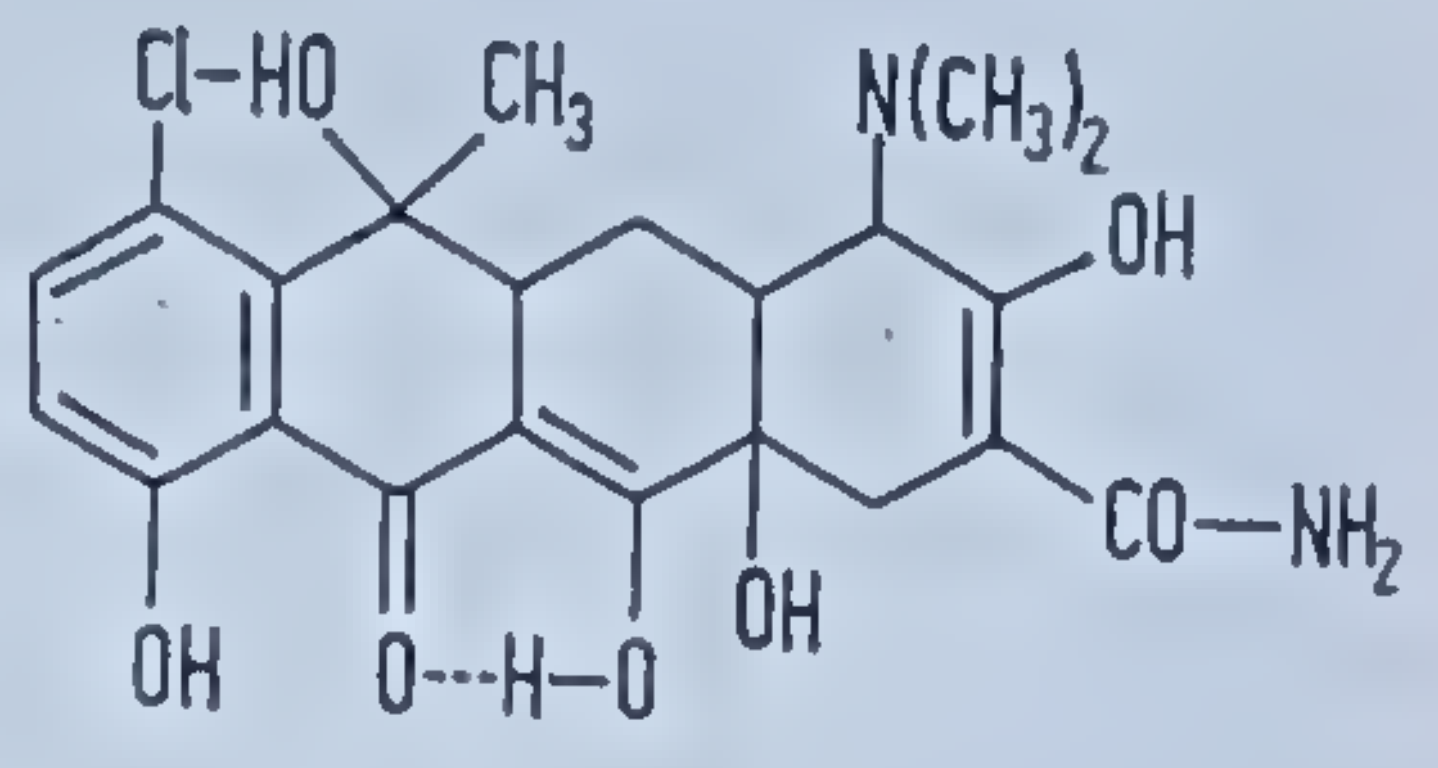
II



III

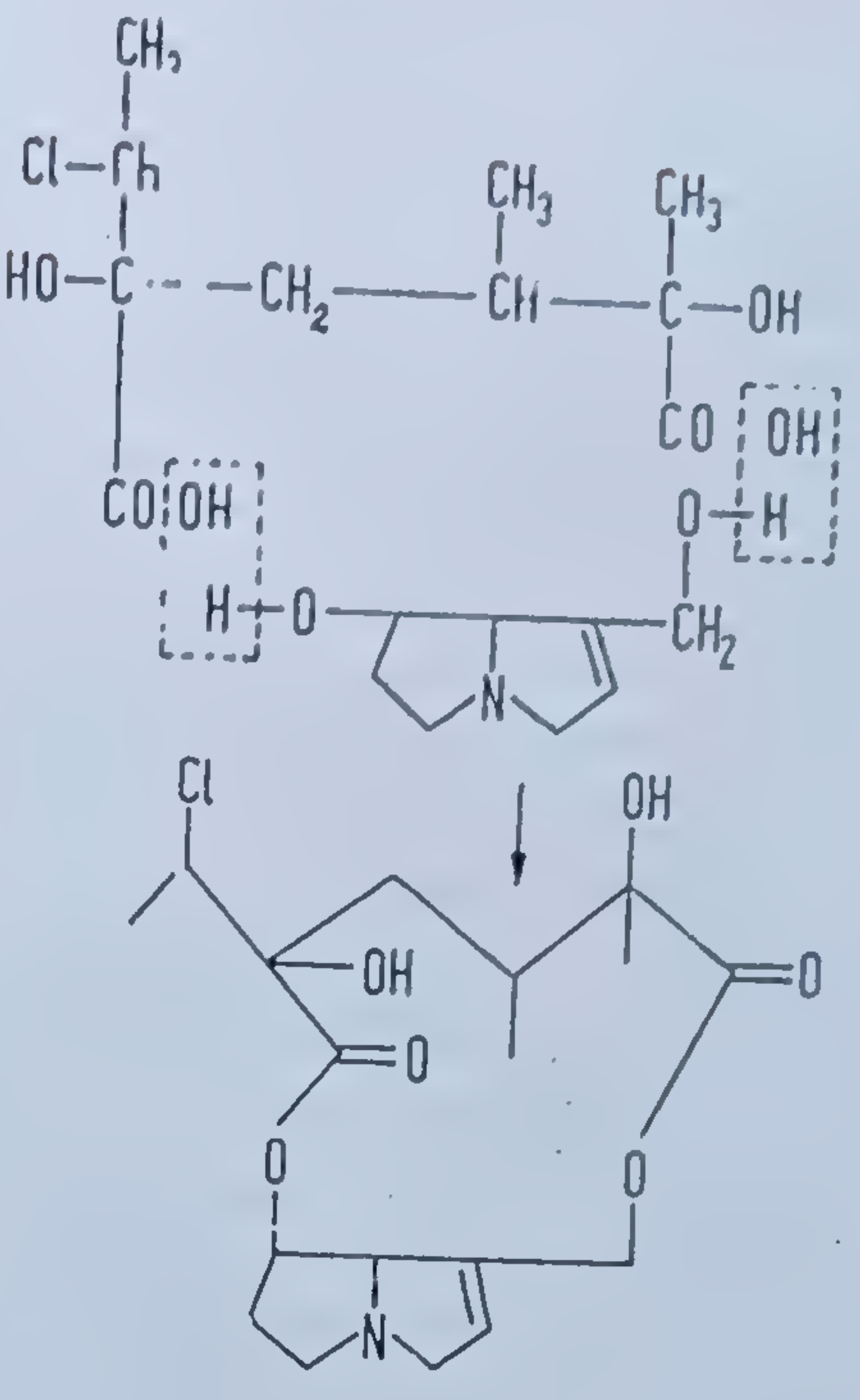


V



IV

atît de largi. Se remarcă faptul că, cele două grupe de microorganisme au o anumită înrudire, fapt ce se reflectă și în înrudirea structurală dintre unii compuși sintetizați (adică polinucleari cu nuclee condensate linear), respectiv nalgiolaxina (II) și aureomicina (IV). Mai mult, în ambele situații, halogenul este grefat pe un ciclu aromatic marginal în poziția *para* față de un hidroxil care se află în poziția *peri* față de o grupare carbonil (aceasta este flancată de o a doua grupare hidroxil fenolică). Totuși, actinomicetele alunecă sensibil spre metabolismul azotului, ambele antibiotice fiind amide și conținînd și grupe aminice. Prin felul în care este conținut clorul în molecula cloramfenicolului și prin faptul că este vorba de un compus azotat, streptomycetele se apropie de cea de a treia categorie de compuși clorurați naturali, alcaloizii din plantele superioare. Dintre acestea exemplul cel mai potrivit este jaconina, alcaloid din planta superioară *Senecio jacobaea*, formată, ca majoritatea alcaloizilor din această plantă, prin dubla esterificare ciclizantă a unui acid (necic) cu un diol biciclic azotat pirolizidinic (necină). În cazul de față acidul necic este acidul clor-deoxijacolinecic (I), iar necina este retronecina (II), esterificarea lor conducînd la jaconină (III). Atomul de Cl este în poziția *beta* față de gruparea —COOH și în poziția *alfa* în raport cu gruparea —OH formînd, prin urmare, cu acesta din urmă o etilenclorhidrină. Totuși, nu se menționează formarea unui epoxid. Este interesantă conduita metabolică a diolului (necinei) care în cursul perioadei mai—august se găsește în majoritate (80—90%) sub formă oxidată (N—oxid—N—), în perioada septembrie—octombrie existînd numai amina terțiară. În ceea ce privește alcoolii nesaturați aceștia se găsesc în plantele superioare și sînt etilenclorhidrine cu radicali foarte nesaturați. Este vorba de clorhidrinele unor hidrocarburi poliinice izolate din uleiul eteric de *Centaurea*

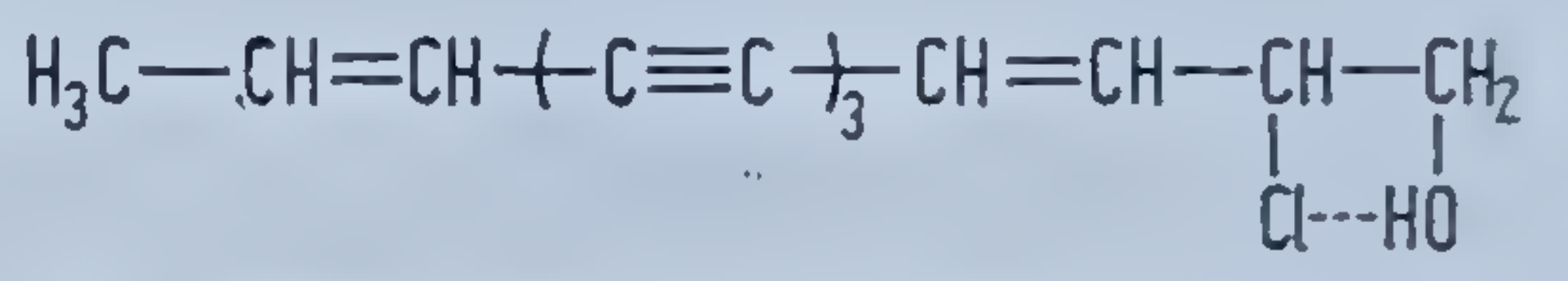


I

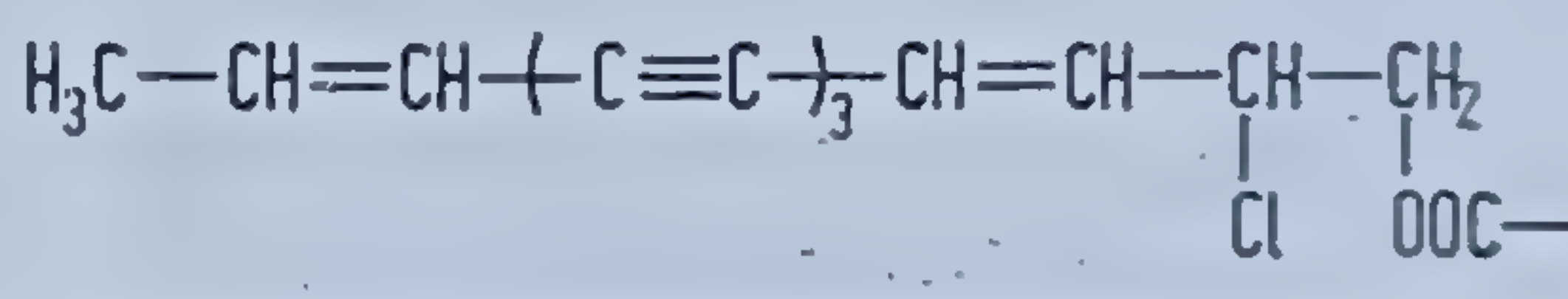
II

III

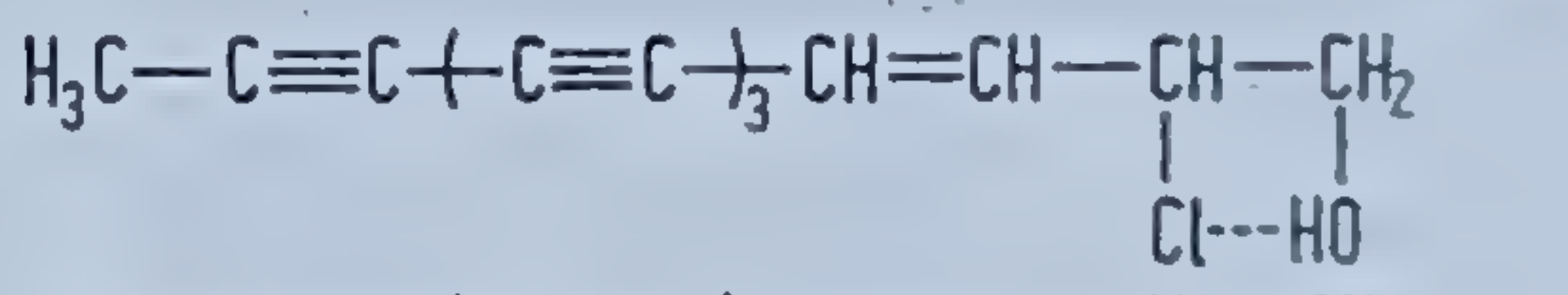
*ruthenica*. Acestea apar în două forme: libere și acetilate (probabil formarea epoxidului este prevenită pe această cale). Compușii sînt următorii:



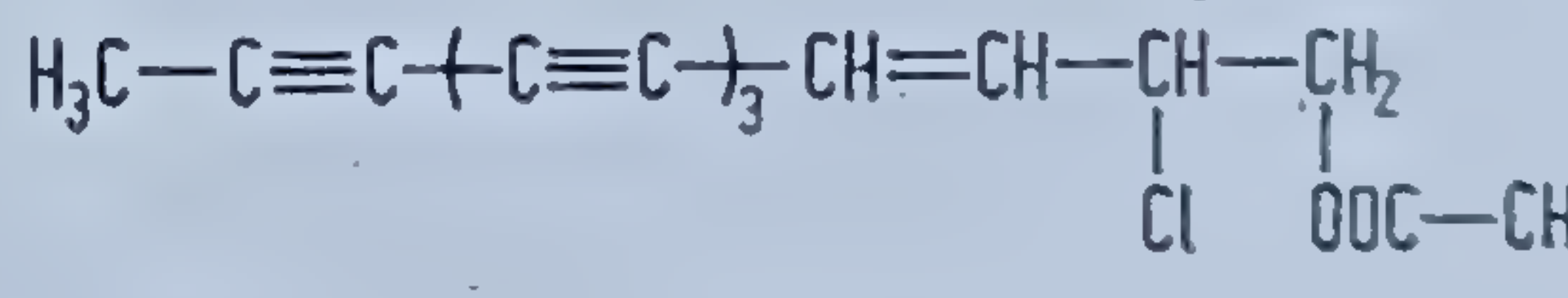
$$H_3C-CH=CH-(C\equiv C)_3-CH=CH-\underset{Cl\cdots}{CH}-\underset{HO}{CH_2} \qquad \text{I}$$



$$H_3C-CH=CH-(C\equiv C)_3-CH=CH-\underset{Cl}{CH}-\underset{OOC-CH_3}{CH_2} \qquad \text{II}$$

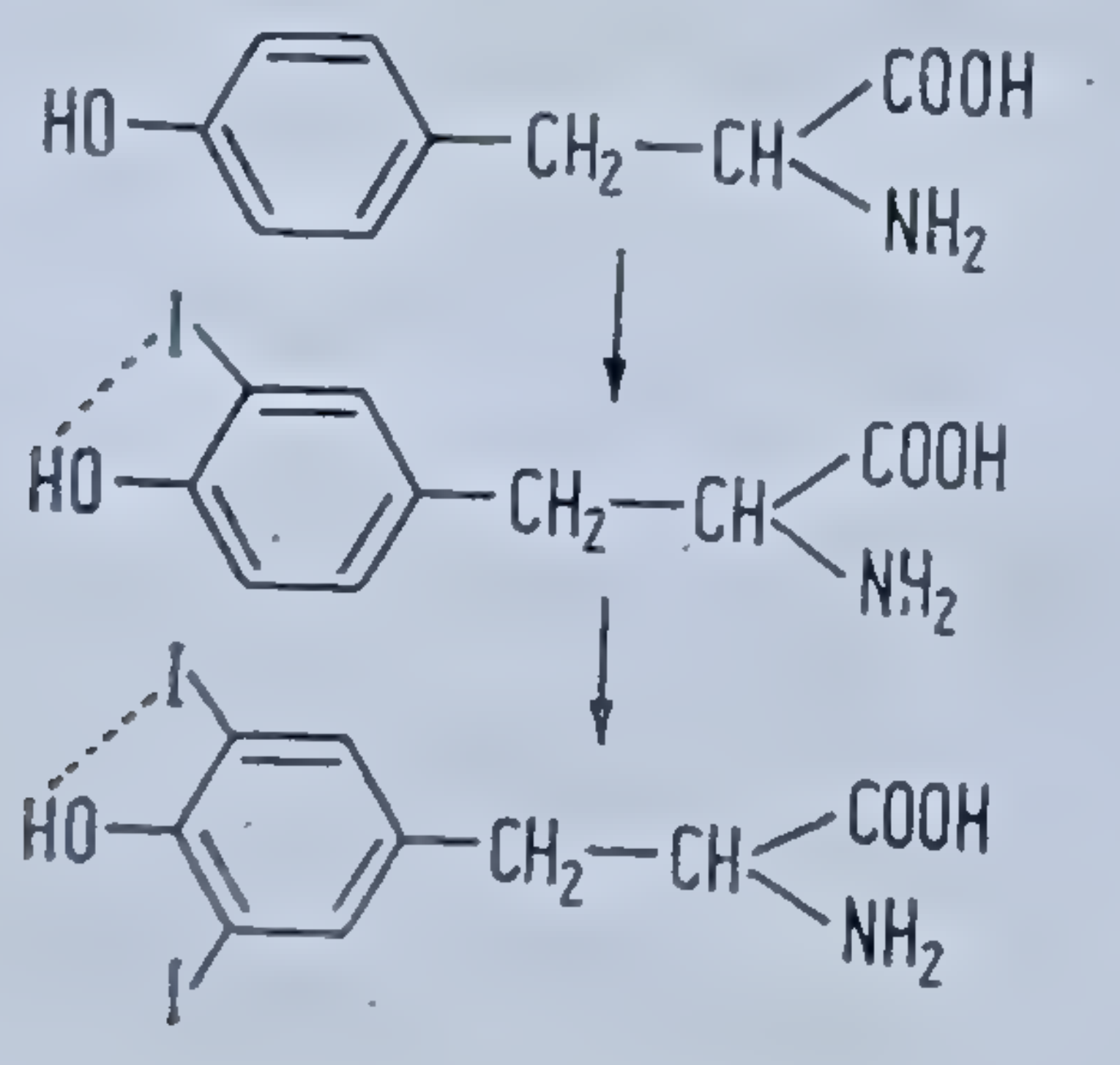


$$H_3C-C\equiv C-(C\equiv C)_3-CH=CH-\underset{Cl\cdots}{CH}-\underset{HO}{CH_2} \qquad \text{III.}$$



$$H_3C-C\equiv C-(C\equiv C)_3-CH=CH-\underset{Cl}{CH}-\underset{OOC-CH_3}{CH_2} \qquad \text{IV}$$

Compusul I diferă de compusul II, ca și compusul III de compusul IV, prin esterificarea grupei OH. În compușii I și III sînt posibile chelatizări prin legături de hidrogen, acestea putînd fi o etapă intermediară în procesul formării unor epoxizi. O asemenea structură foarte reactivă ar fi incompatibilă cu restul moleculei (și el destul de reactiv). Compușii I și II prezintă față de compușii III și IV un grad mai redus de nesaturare fiind triindine (față de tetrainene). Prezența halogenului în molecula unor compuși atît de nesaturați sugerează un anumit rol al acestuia în stabilirea acestei nesaturări. Asupra existenței compușilor bromurați există numeroase dovezi, ei fiind mai numeroși în organismele marine, fie ele animale, fie plante; de obicei există o anumită relație de substituție cu iodul în combinațiile acestuia. În afara acestor situații bromul există însă și independent, adică nesubstituibil prin halogeni. De altfel, în privința meta- bolițiilor, bromul poate înlocui clorul sau iodul, dar la rîndul său nu poate fi înlocuit de aceștia. Unul dintre compușii cei mai caracteristici în această privință este purpura antică (6,6′-dibromindigoul) care se găsește în molusca *Murex bandaria* din Marea Mediterană. Acest compus a fost mult timp folosit drept colorant textil de mare valoare. Dar performanțele tinctoriale ale compusului sînt modeste (față, de exemplu, de compusul sintetic tetrabromurat) și randamentul de obținere foarte scăzut. Aceste fapte fac să se întrevadă implicațiile fiziologice ale compusului care devine suspect de un anumit rol hormonal pentru respectiva moluscă. În privința iodului situația este destul de limpede, în sensul că răspîndirea sa în biosferă este de mult observată și utilizată. Astfel, exploatarea iodului se face în anumite părți ale lumii folosind algele uscate aruncate la mal de valurile mării (varech). Acestea se usucă la soare, după care sînt arse, cenușa lor foarte bogată în ioduri fiind apoi prelucrată pentru obținerea iodului. Este de la sine înțeles că practicarea incinerării urmărește distrugerea unor structuri organice în care este fixat cu fermitate iodul, mult mai accesibil prin prelucrarea cenușei, căci dacă ar fi fost legat sub formă ionică, eliberarea lui ar fi putut fi realizată pur și simplu prin spălare (prin extracție cu apă). Prezența lui în numeroase organisme care trăiesc în mare este un fapt bine cunoscut și care nu surprinde, este vorba de un mediu foarte generos, al cărui conținut în iod este suficient de ridicat pentru a permite achiziționarea sa fără probleme pentru structura vie. În afara multor compuși găsiți în organismele marine iodul este prezent în compuși de mare greutate metabolică, și anume în aminoacizi, substanțe indispensabile edificării structurilor proteice fără de care viața însăși este de neconceput. Dintre aceștia cel mai cunoscut acumulator de iod este un aminoacid aromatic, fenolic, și anume tirozina, compus foarte important și recunoscut ca participant permanent și universal la realizarea structurii proteice prin calitatea de aminoacid codificabil. Acest aminoacid (I) poate încorpora în structura sa unul sau doi atomi de iod formînd monoiodtirozina, acidul gorgoic (II) și, respectiv, diiodtirozina, acidul iod gorgonic (III) (3,5-diiodtirozina).

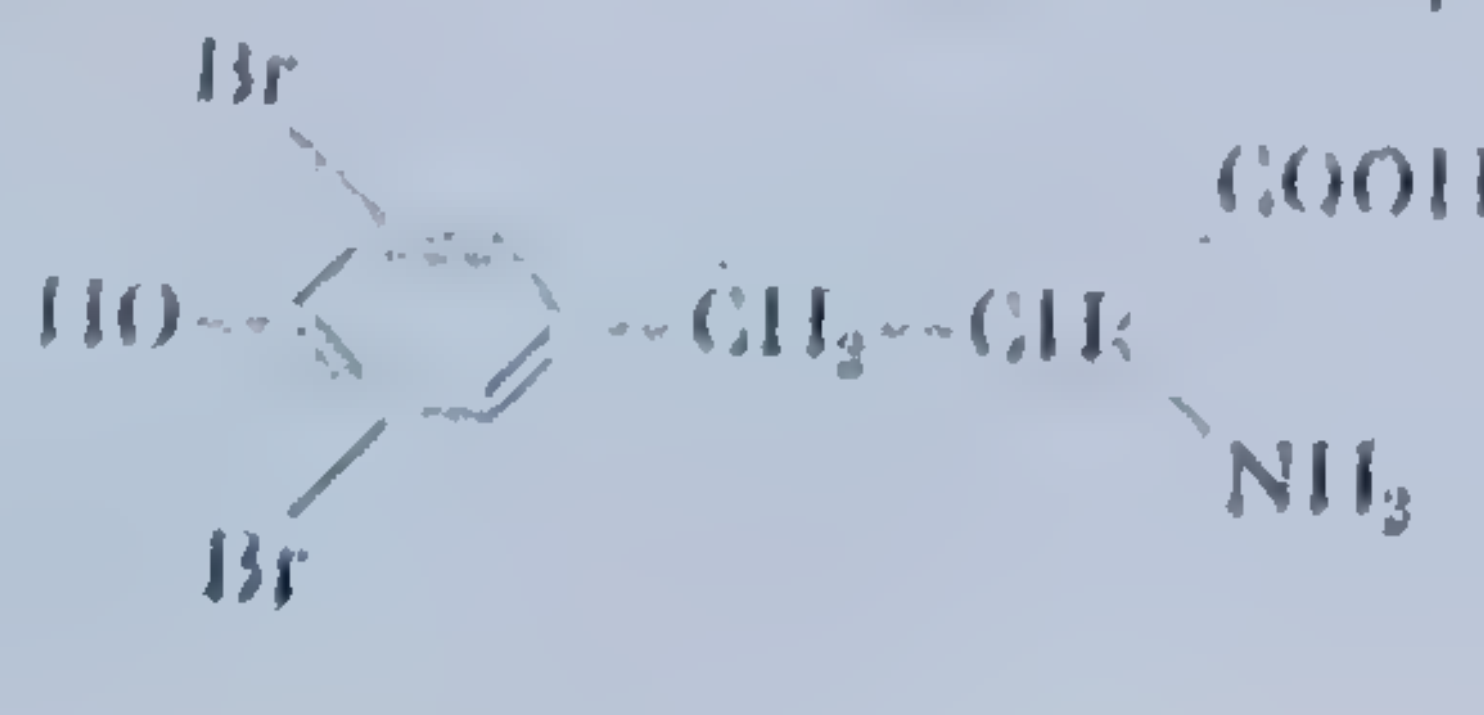


I

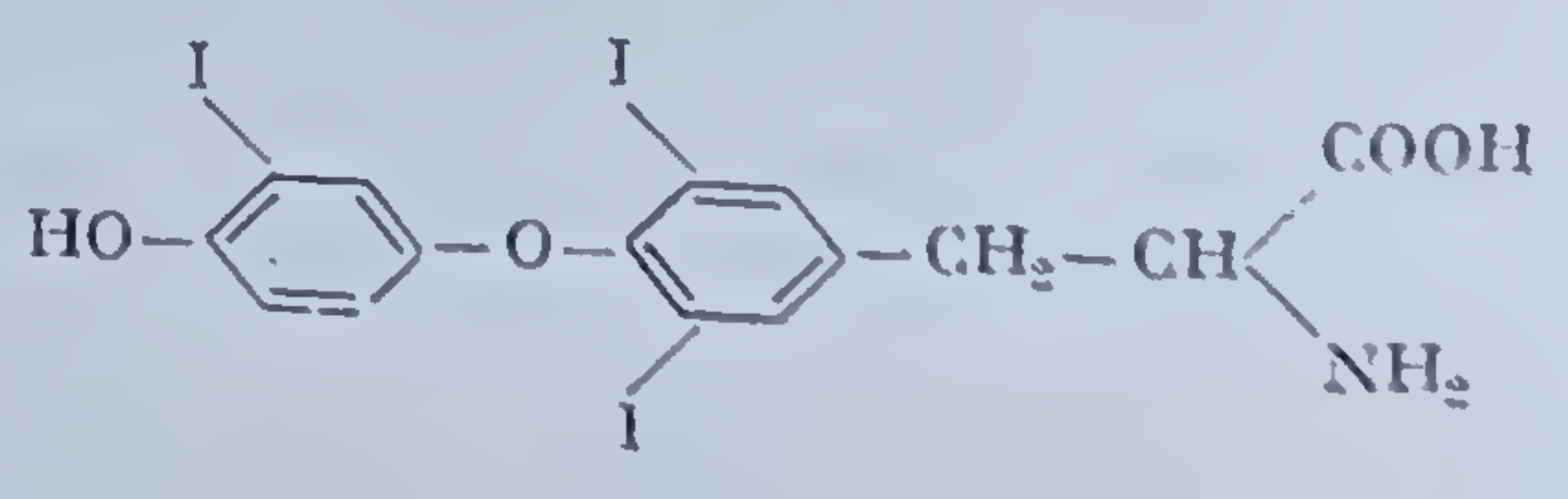
II

III

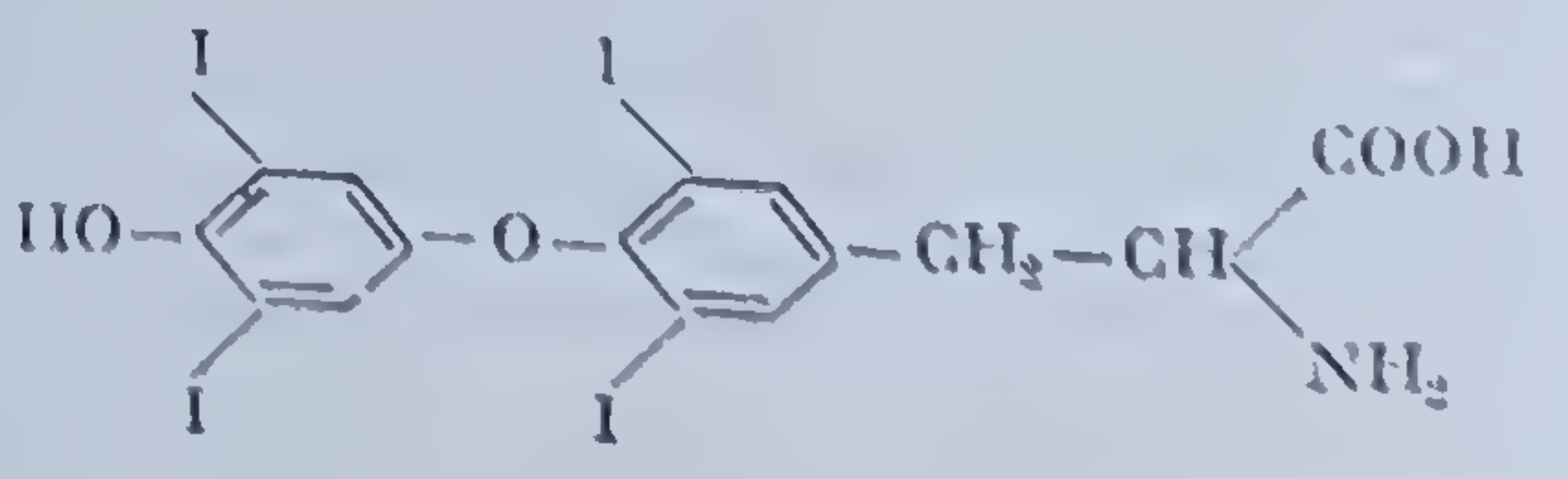
Monoiodtirozina (II) se găsește în unele alge (*Laminaria flexilis* și *Saccharina* și *Porphyra umbilicalis*). Ea se formează și în glanda tiroidă a mamiferelor unde precede formarea diiodtirozinei, fiind un precursor biochimic al acesteia. Diiodtirozina (III) are o răspîndire încă și mai mare în lumea viețuitoarelor marine, ea găsindu-se în proteina scheletică a coralului *Gorgonia carolinii* (de unde și numele de acid iodgorgoic) în buretele *Euspongia officinalis*, precum și în algele *Laminaria* (numeroase specii) și în multe alte alge. 3,5-Diiodtirozina este un component normal al glandei tiroide a mamiferelor unde precede formarea hormonului tiroidian. Totodată în cazul acestui compus apare efectul de substituție al unui alt halogen — bromul —, care formează și el un compus dihalogenat cu tirozina 3,5-dibromtirozina (IV) de o frecvență ceva mai limitată (coralii *Primnoa lepadifera* și *Gorgonia*), ceea ce constituie o dovadă a faptului că procesul înlocuirii implică unele restricții taxonomice.



În privința glandei tiroide a mamiferelor problema nici nu se pune, aceasta manifestînd o specificitate absolută pentru halogen (I). Examinarea structurii compușilor II, III și IV impune anumite observații generale de ordin biochimic: a) fixarea halogenului, indiferent de natura lui (I sau Br), se face în poziția *orto*- față de OH fenolic, aceasta determinînd orientarea substituției (situație întîlnită și la alți derivați halogenați aromatici naturali); b) halogenul nu elimină în nici o situație gruparea *beta*-alanil (chiar în cazul bromului care ar putea face acest lucru, fiind foarte reactiv față de fenol; acest fapt demonstrează necesitatea, admisă de proces, de a se menține structura de aminoacid chiar limitînd substituția la 2 atomi; c) ca și alți compuși similari, halogenul poate închide, cu —OH fenolic, un ciclu chelatic; aceasta determină o anumită nuanțare a reactivității fenolice a compusului, precum și a celei a halogenului, pentru cel de al doilea halogen al ciclului efectul fiind de 1/2 (oricum apare la compușii disubstituiți o asimetrie halogenică); d) trecerea de la tirozină la cei trei derivați halogenați (II, III, IV) se face prin intermediul unei enzime specifice, o halogenază, care face pentru compuși demersurile energetice ce se impun. Ea crește reactivitatea I printr-un mecanism peroxidazic, modelează reactivitatea Br, care este obligat numai la disubstituție; în schimbul acestei renunțări se admite formarea direct a derivatului dibromurat; cel monobromurat nu se cunoaște. Acest fapt este cu atît mai surprinzător cu cît chiar la acest nivel taxonomic (alge), alanilul se elimină în cazul unui halogen mai inert (I) cu formarea tetrahalotironinei corespunzătoare; e) eliminarea halogenului (mai ales a I), de obicei posibilă pentru compușii organici, în cazul de față nu are loc (produși de reacție, în acest sens, nu se cunosc), ceea ce probează necesitatea nu numai a introducerii halogenului, dar și a păstrării sale. Dacă pentru I acest lucru este oarecum de înțeles (în perspectiva unei ,,dimerizări'' ulterioare), pentru Br situația este mai puțin accesibilă unui raționament obișnuit (sensul metabolic scapă). Trecînd peste aceste observații se remarcă existența în țesuturile glandei tiroide a mamiferelor a încă doi compuși iodurați, triiodotironina, cunoscută în lucrările de hormonologie sub prescurtarea $T_3$, și tetraiodotironina sau tiroxina, cunoscută în aceleași circumstanțe sub prescurtarea $T_4$. Ambele substanțe, $T_3$(V) și $T_4$(VI), sînt hormoni tiroidieni, primul fiind de cca patru ori mai activ decît cel de al doilea.

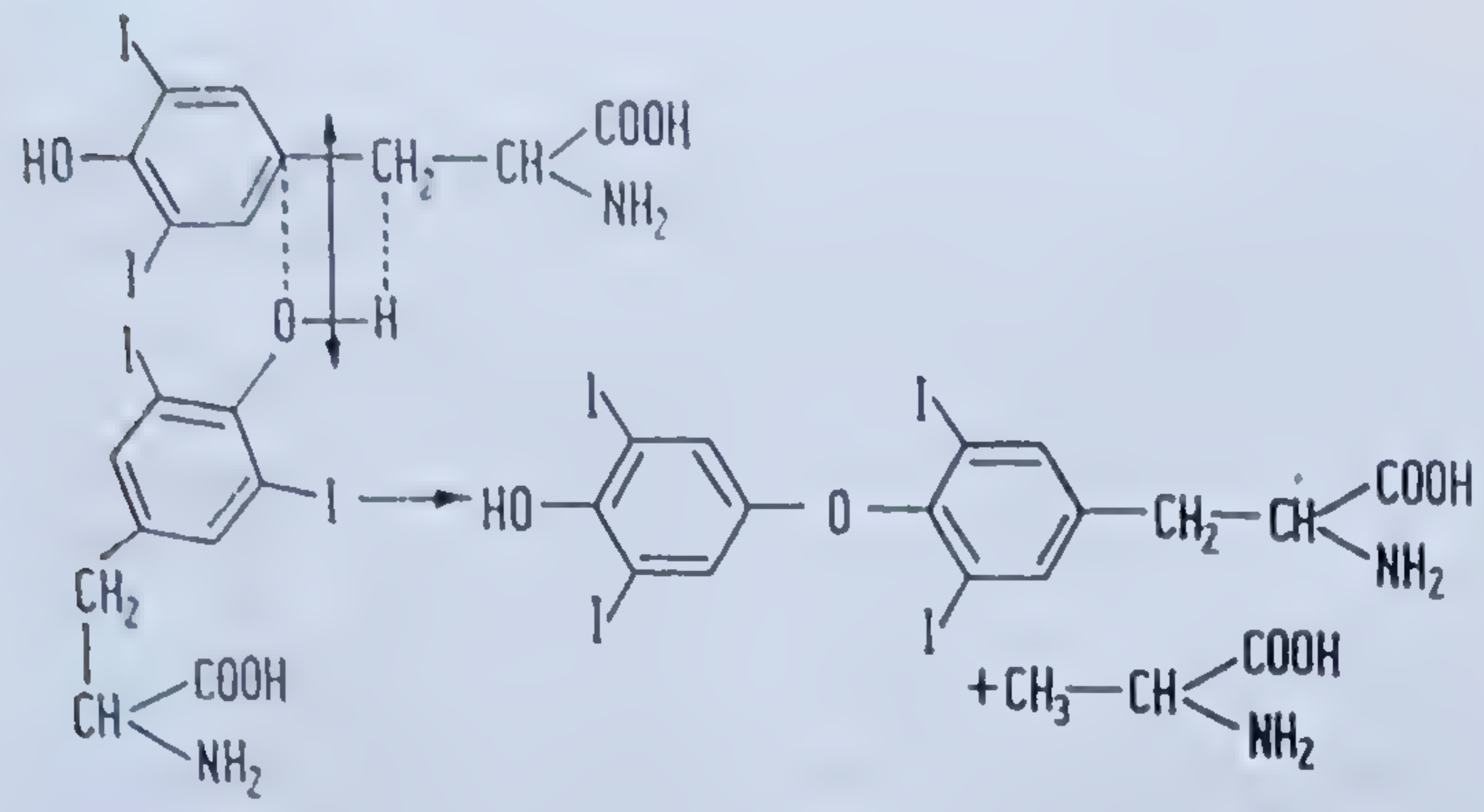


V



VI

Cum glanda tiroidă sintetizează $T_4$, este de presupus că aceasta este forma curentă de manevrare în organism, $T_3$ formîndu-se la situsul de acțiune al hormonului printr-o dehalogenare. Intervenția unei asemenea dehalogenaze de receptor complică lucrurile însă; totodată explică unele situații metabolice altfel de neînțeles. Este de reținut faptul că dehalogenaza elimină I fără a lăsa urme pe nucleu (adică nu este vorba de o reacție de substituție a I prin altă funcțiune, ci pur și simplu de eliminarea sa în favoarea H dislocat odinioară cu efort și revenit acum tot astfel); sinteza compusului hormonal implică o secvență de reacții intens cercetate, dar încă insuficient elucidate. Aceste transformări nu sînt întotdeauna exclusiv enzimatice, deși controlul enzimatic este general. În mare, procesul ar respecta schema globală:



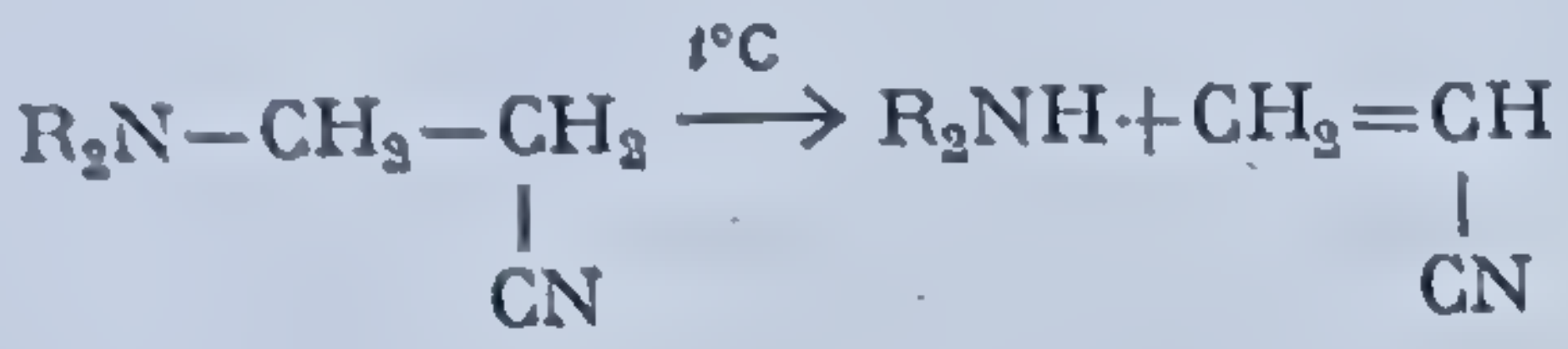
Cinetica reacțiilor de formare a $T_4$, structura sa și acțiunea hormonală la nivel molecular sînt probleme de o mare complexitate și foarte interesante,. cu atît mai mult cu cît este singura dată cînd atomul de I este admis în structura materiei vii a mamiferelor (de regulă, materia vie se ferește de atomii grei). Avînd în vedere marea importanță a hormonului tiroidian se poate înțelege sensul marelui travaliu metabolic al biosintezei și manevrării lui, care necesită sisteme enzimatice speciale. Totuși, este cum nu se poate mai surprinzătoare situația formării și prezenței acestui hormon în corpul unor ființe aflate foarte jos pe scara evoluției (față de mamifere), cărora el nu le semnifică nimic. Tentativa unui răspuns ecologic la această întrebare este delicată, deoarece tiroxina ($T_4$), găsită în unele alge, chiar dacă ajunge prin consum alimentar în corpul unor mamifere marine ierbivore, nu lămurește lucrurile. Acest fapt presupune dependența trofică a mamiferului față de algă, cu un folos evident pentru mamifer, dar cu ce sens pentru alge? Reluînd problema generală a distribuției halogenilor în compușii naturali trebuie să se rețină și situațiile în care aceștia există fără a se fi putut încă identifica natura lor chimică. O asemenea situație se întîlnește în cazul acumulării bromului în glanda hipofiză, fapt cunoscut, dar încă neexplicat, de izolarea nici unui compus bromurat din acest organ. Asupra structurii derivaților polihalogenați se impune constatarea că în natură nu se cunosc decît compuși homopolihalogenați, cei heteropolihalogenați neputînd fi sintetizați nici măcar în condiții speciale de biosinteză. Acest lucru este uneori, dar nu întotdeauna, explicabil prin mersul biosintezei. Existența acestui fapt, alături de posibilitatea substituirii unor halogeni prin alții, demonstrează că specificitatea halogenazelor respective se află sub un control sever, ea fiind, de regulă, absolută.

**DESALINAREA APEI** v. **OSMOZĂ INVERSĂ**

**DESALINAREA ȚIȚEIULUI**, proces de îndepărtare a unor contaminanți antrenați de țiței în timpul extracției și transportului la instalațiile de prelucrare. Acest proces se realizează în două etape principale. O primă etapă constă în spălarea țițeiului impurificat prin injectarea de apă proaspătă și diferiți reactanți și amestecarea controlată a acestor componenți într-un dispozitiv adecvat, formîndu-se o nouă emulsie apă în țiței cu caracter termodinamic nestabil, apa preluînd majoritatea acestor contaminanți. A doua etapă constă în separarea apei din emulsia nou formată. Aceasta se poate realiza prin: metode mecanice (centrifugare, filtrare sau prelucrare cu ultrasunete); metode termice (încălzirea și decantarea la presiune atmosferică sau la suprapresiune a emulsiei și spălarea cu apă caldă a acesteia); metode chimice (tratarea emulsiei cu diferiți reactanți numiți dezemulsionanți); metode electrice (trecerea amestecului apă — țiței printr-un cîmp electric de curent continuu sau alternativ). Separarea contaminanților din țiței se efectuează pentru început în perimetrul de exploatare a sondelor de extracție, prin această tratare conținutul de apă și impurități din țiței ajungînd la ~ 1%, iar cel de săruri la ~ 200—800 ppm pentru a putea fi livrat rafinăriilor în vederea prelucrării. Variația calitativă și cantitativă a contaminanților din țiței în funcție de zona, adîncimea și metodele de extracție fac necesară aplicarea unor metode de tratarea țițeiului de către rafinării, înainte de a fi prelucrat. Îndepărtarea contaminanților rămași în țiței se face cu mai multă dificultate în rafinării, pe de-o parte datorită conținutului lor redus, iar pe de altă parte formării unor emulsii rebele. Din motivele menționate, în rafinării se aplică curent un complex de metode pentru tratarea și îndepărtarea contaminanților din țiței, întîlnite într-un singur proces — desalinarea electrică a țițeiului (DE). În cadrul acestui proces etapa de spălare se realizează prin injecția de apă proaspătă încălzită și diferiți reactanți (dezemulsionanți) în țițeiul impurificat și amestecarea acestor componenți într-un robinet de amestec. Intensitatea amestecării este controlată prin căderea de presiune ce se realizează pe acest robinet. Printr-o amestecare intensă, care corespunde unei căderi de presiune mari se formează picături de apă de diametre foarte mici ce se separă mai greu din emulsia apă în țiței decît în cazul unei amestecări reduse ce corespunde unei căderi de presiune mici. Domeniul de lucru cel mai întîlnit al căderii de presiune este $\Delta p = 0{,}5—1{,}5$ bar, valoarea optimă fiind determinată prin încercări experimentale. Separarea apei (faza dispersă) de țiței se produce în mod continuu într-un vas de presiune numit *dehidrator* sau *desalinator*, în care emulsia apă în țiței este dirijată printr-un cîmp electric alternativ de înaltă tensiune (18—22 kV), creat între perechi de electrozi confecționați din bare sau platbande metalice. Picăturile de apă, a căror permitivitate electrică este de 40 de ori mai mare decît a țițeiului, se transformă în dipoli prin orientarea sarcinilor electrice pe care le conțin în lungul liniilor de cîmp electric, formînd lanțuri ca urmare a forței de atracție dintre aceștia. Forța de atracție între picăturile de apă poate fi influențată de mărimea tensiunii electrice de alimentare a electrozilor de la secundarul transformatoarelor electrice, precum și de distanța dintre electrozi. Raportul celor două mărimi definește gradientul de tensiune și are valoare limitativă (⩽4800 V/cm), pentru a preîntîmpina apariția fenomenului de dispersie electrică a picăturilor de apă. Foarte important în etapa de separare a fazelor din emulsia apă în țiței la trecerea prin cîmp electric este distanța dintre picăturile de apă, controlată prin cantitatea de apă proaspătă injectată în țițeiul impurificat (3—8 % volum apă față de țiței). Performanțele procesului fiind dependente de proprietățile fizico-chimice ale celor două faze (apă și țiței) se impune amplasarea instalațiilor industriale (DE) în sistemele de preîncălzire a țițeiului la intrarea în rafinării, în cadrul instalațiilor de prelucrare, astfel încît temperatura acestuia în vasele desalinatoare să fie cuprinsă în intervalul 90...150°C. Gradul de îndepărtare a contaminanților, constituiți în principal din clorurile de calciu (~ 10 %), de magneziu (~15 %) și de sodiu (~ 75 %) dizolvate în apă, atinge 90—95 % în cazul unei singure trepte de tratare. Îndepărtarea contaminanților este impusă de pericolul corosiv ce-l prezintă pentru echipamentele tehnologice transformarea clorurilor respective în acid clorhidric, prin reacțiile de hidroliză ce pot avea loc în procesele de prelucrare a țițeiului. Cerințele actuale în cazul protecției echipamentelor și a evitării contaminării catalizatorilor din procesele catalitice de prelucrare au impus atingerea unor performanțe care se situează la 95—99 %, indiferent de calitatea țițeiurilor prelucrate, care se poate obține prin tratarea acestora în două sau mai multe trepte. Printr-o astfel de d. ț. se poate atinge un conținut de aproximativ 0,1 % apă plus impurități și sub 10 ppm conținut de cloruri.

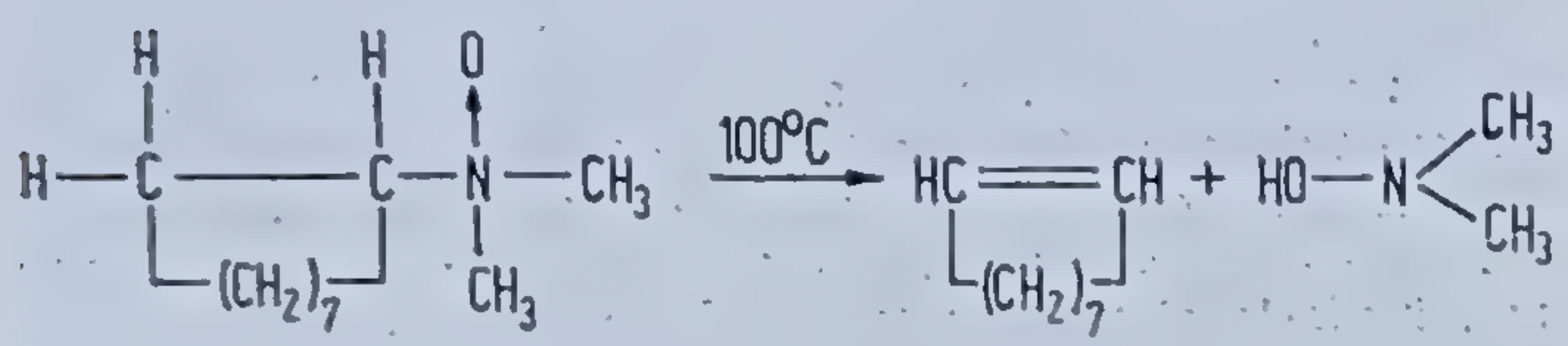
**DESAMINARE**, reacție a aminelor prin care se obțin compuși ce nu mai conțin atomul de azot al grupării amino inițiale. **D.** poate conduce la numeroase clase de compuși, cum ar fi: alchene, alcooli, fenoli, derivați halogenați, esteri, eteri etc. Cele mai importante transformări de acest tip sînt:

**Eliminarea grupării amino cu formare de alchene.** Aminele alifatice ce conțin la atomul de carbon din poziția β față de gruparea amino un atom de hidrogen pot fi transformate în olefine prin descompunerea termică a clorhidraților, fosfaților sau a dimetilalchiloxizilor lor. Reacția are loc deosebit de ușor în cazul în care gruparea amino este legată de un atom de carbon terțiar sau dacă atomul de hidrogen din poziția β este acidifiat de vecinătatea unei grupări atrăgătoare de electroni (carbonil, cian, nitro). În acest caz se pot descompune chiar aminele libere:



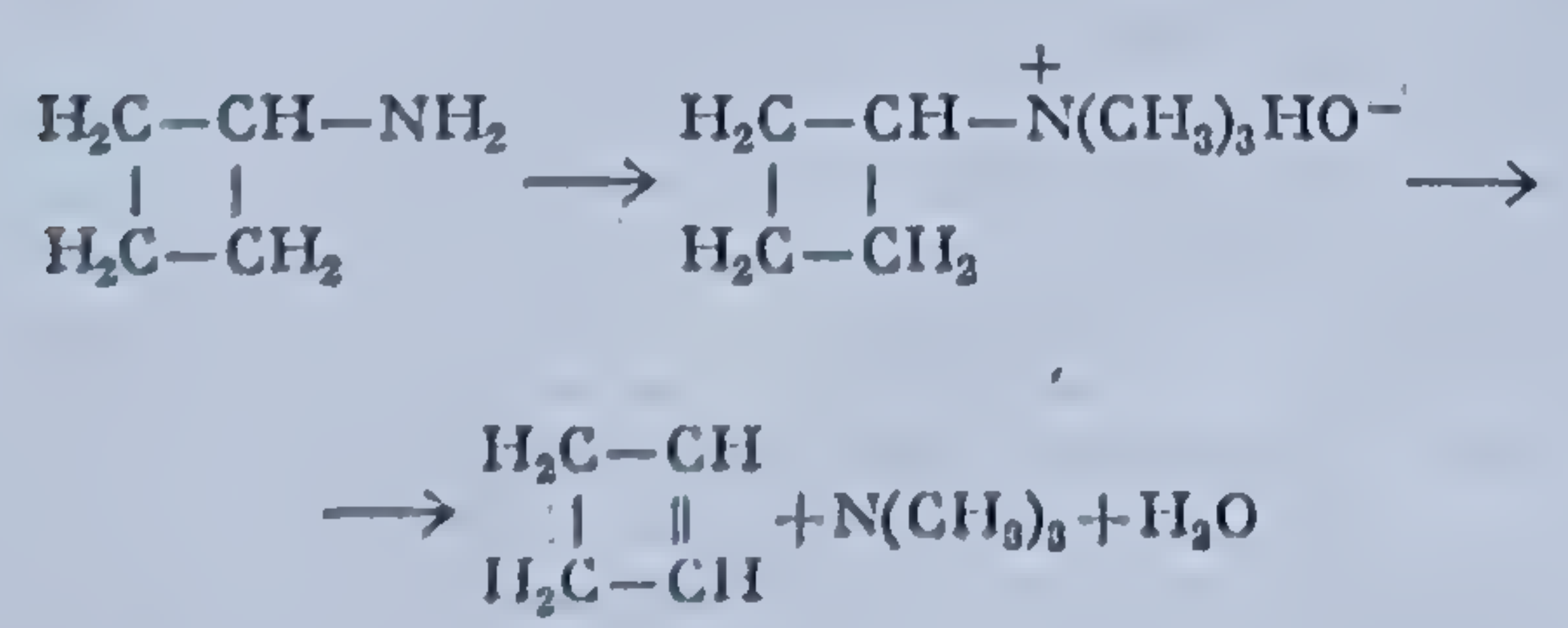
$$R_2N-CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow{t°C} R_2NH+CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}$$

Dintre sărurile aminelor, fosfații se descompun mai ușor decît clorhidrații. Dimetilalchilaminoxizii se descompun, de asemenea, în alchene și N,N-dimetilhidroxilamină.



Un comportament similar îl au bazele Mannich, care se descompun la încălzire, ca baze libere sau ca săruri, și dau amina secundară și o combinație nesaturată. Acest tip de eliminare a grupării amino cu formare de compuși nesaturați se întîlnește și în unele procese enzimatice, cum ar fi obținerea acidului urocaninic din L-histidină.

O cale foarte mult folosită în sinteze, pentru obținerea alchenelor din amine este metilarea totală la atomul de azot și tratarea cu oxid de argint pentru obținerea bazei cuaternare de amoniu, care se descompune într-o alchenă și o amină (eliminarea Hofmann, 1888). Pe această cale R. Willstaetter a obținut în 1905, ciclobutena:

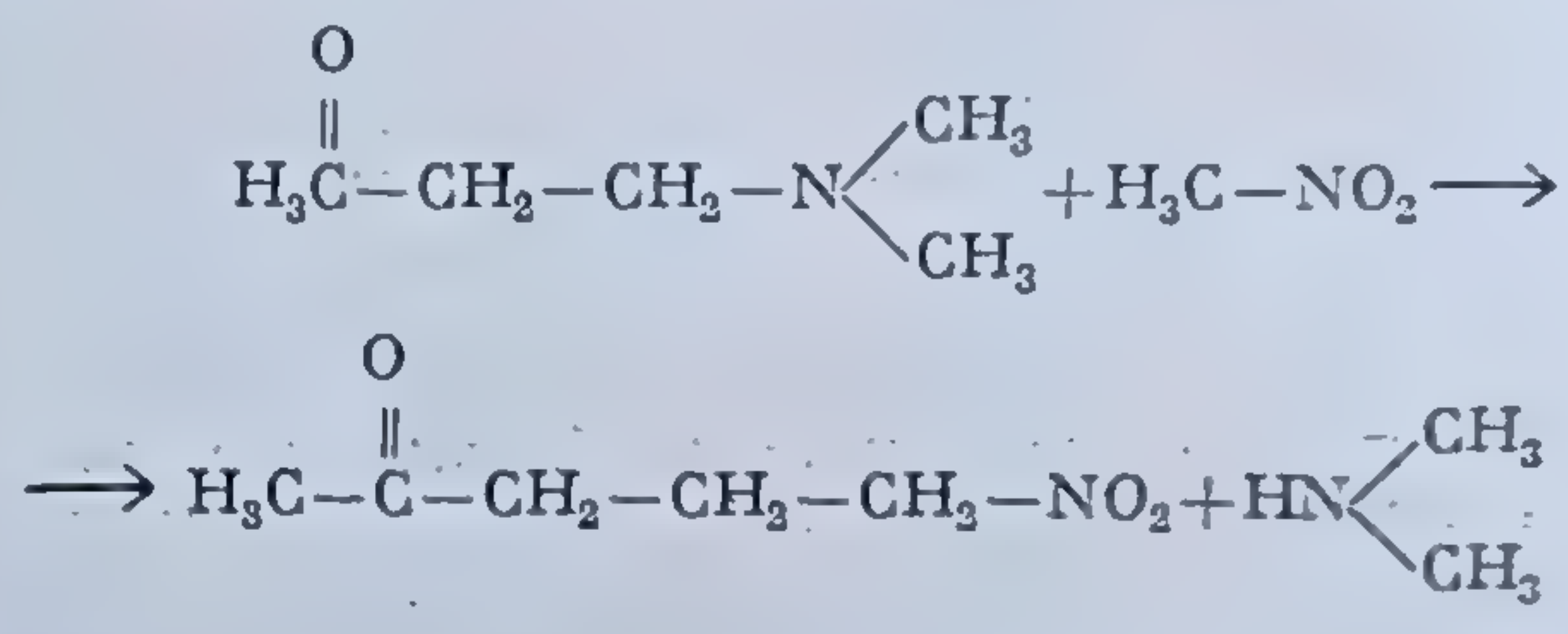


**Înlocuirea grupării amino cu hidrogen (d. reductivă).** Apare ca reacție secundară cînd se efectuează hidrogenarea nucleului aromatic. Se efectuează în condiții mai ușoare atunci cînd amina conține un radical aril sau benzil. Hidrogenarea se poate face cu hidrogen molecular, utilizînd diverse sisteme catalitice: Ni-Raney în etanol, Pd în alcool amilic, cromit de cupru în dioxan, sau cu sisteme reducătoare de tipul Na(Hg) în apă caldă, etoxid de sodiu sau Zn și hidroxid de sodiu în metanol sau apă. O altă cale de transformare a aminelor aromatice în arene folosește ca intermediar sarea de diazoniu:

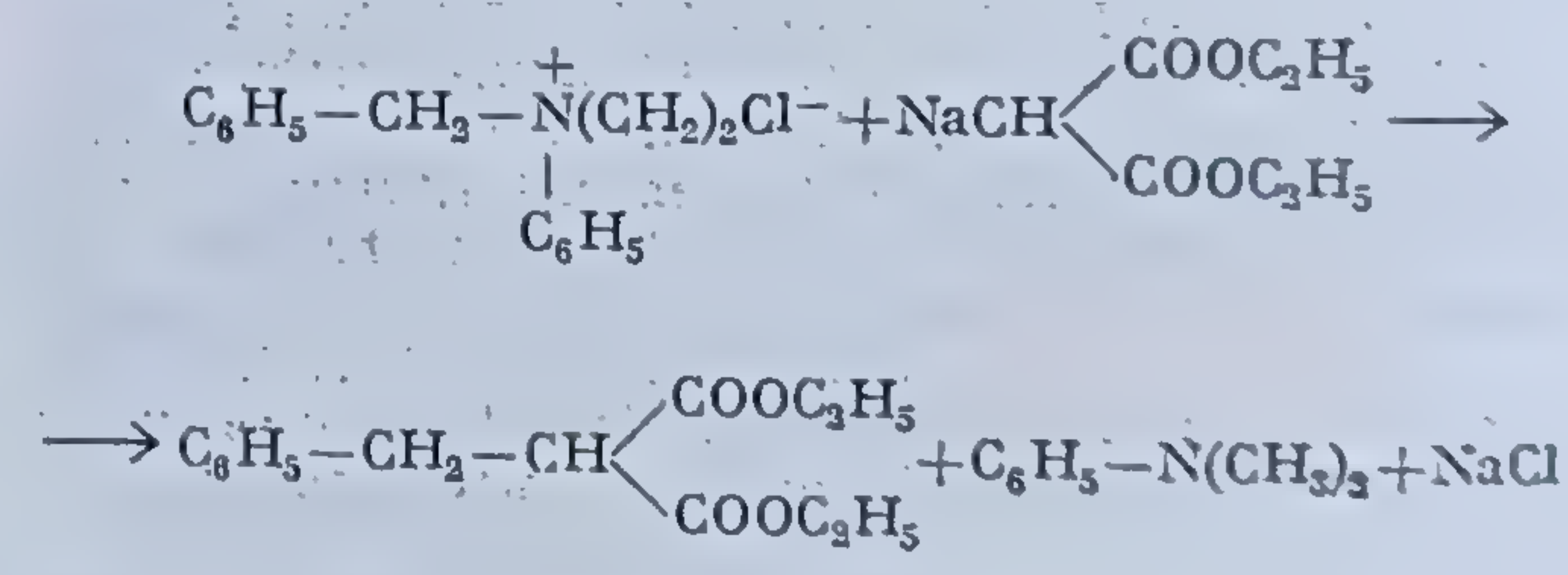
$$Ar-NH_2 \longrightarrow Ar-\overset{+}{N_2}]X^- \longrightarrow Ar-H + N_2-HX$$

Reducerea sării de diazoniu se poate face utilizînd ca reactiv formaldehidă în mediu alcalin, acid formic sau săruri de zinc divalent, alcooli și acizi fosfonici.

**Înlocuirea grupei amino cu radicali hidrocarbonați.** Aminele terțiare ca și sărurile cuaternare de amoniu pot fi alchilate la atomul de carbon ce poartă gruparea amino, cu combinații care conțin o grupare metilen activ: nitroderivați, cetone, β-cetoesteri, ester malonic, acid cianacetic etc. Reacția poate decurge fie printr-un mecanism de eliminare-adiție, fie printr-un mecanism de substituție. După mecanismul de eliminare-adiție reacționează aminele terțiare de tipul bazelor Mannich, care au la atomul de carbon din poziția β un atom de hidrogen ușor deplasabil. Ele pun în libertate o amină secundară și formează o combinație nesaturată la care se adiționează gruparea metilen activă:



După mecanismul de substituție reacționează sărurile cuaternare de amoniu care nu au în poziția β un atom de hidrogen deplasabil:



Gruparea amino a aminelor primare aromatice poate fi înlocuită cu grupări aril, generîndu-se diarili, prin două metode indirecte: a) tratarea sării de diazoniu a aminei, în soluție apoasă, cu arena, sub agitare, în prezența hidroxidului de sodiu sau a acetatului de sodiu; b) tratarea N-nitrozo-N-acetilarilaminei, obținute prin nitrozarea aminei la temperatură joasă, cu hidrocarbura aromatică lichidă (v. *Săruri de diazoniu*).

**Înlocuirea grupării amino cu halogeni.** Înlocuirea grupării amino din aminele primare aromatice cu atomi de halogeni se face utilizînd ca intermediar o sare de diazoniu (reacția Sandmeyer, 1884):

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Cl^- + KJ \longrightarrow C_6H_5I + KCl + N_2$$

$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]BF_4^- \longrightarrow C_6H_5F + N_2 + BF_3$$

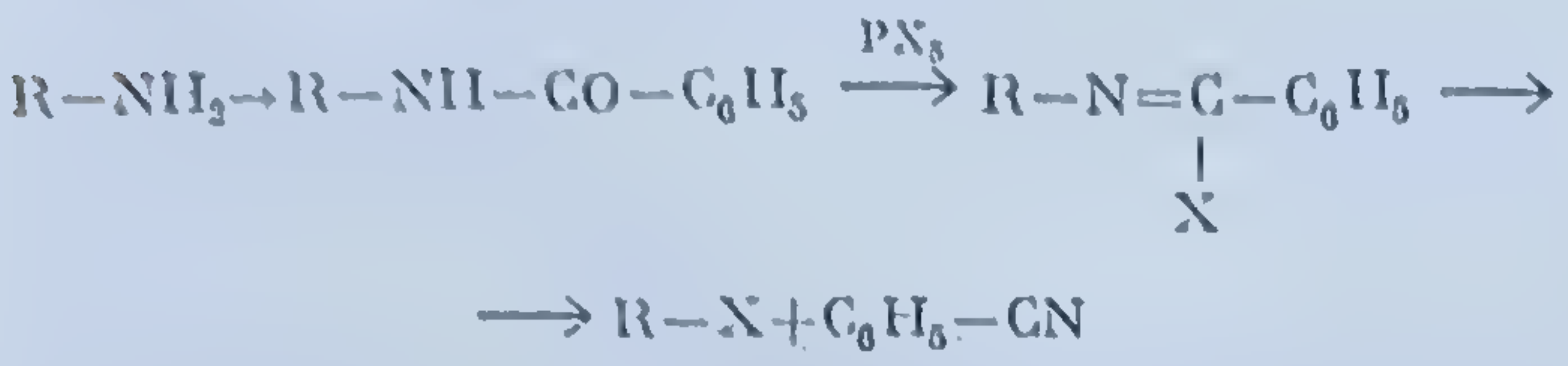
$$C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N]Br^- \xrightarrow[CuBr]{+HBr} C_6H_5Br + N_2$$

Pentru înlocuirea grupării amino din aminele alifatice se utilizează în special două metode:

— tratarea cu clorură de nitrozil

$$R-NH_2+NOCl \longrightarrow R-Cl+N_2+H_2O$$

— reacţia cu benzoilare intermediară



$$R-NH_2 \rightarrow R-NH-CO-C_6H_5 \xrightarrow{PX_5} R-N=\underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}}-C_6H_5 \longrightarrow R-X+C_6H_5-CN$$

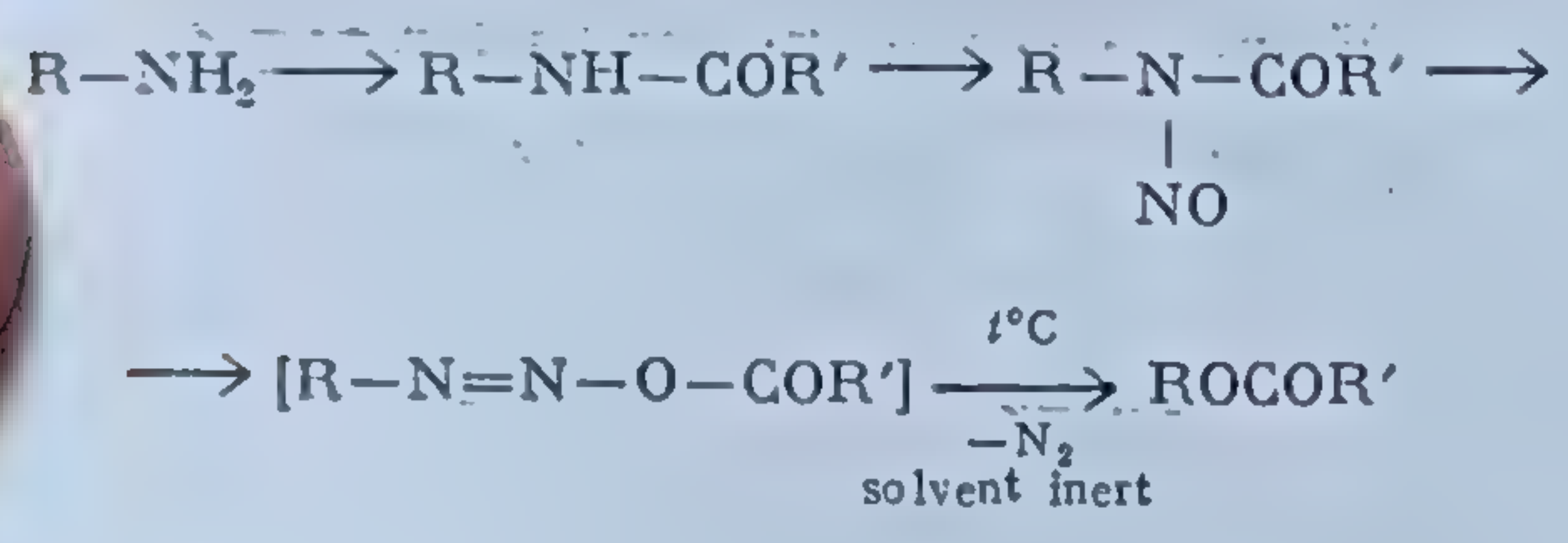
**Înlocuirea grupării amino cu gruparea hidroxil.** Înlocuirea grupării amino din aminele primare aromatice cu gruparea hidroxil se poate face prin diazotare şi hidroliza sării de diazoniu obţinute, conform reacţiei:

$$Ar-NH_3 \xrightarrow{HNO_2} Ar-\overset{+}{N}\equiv N] \xrightarrow[H_2O]{t°C} ArOH+N_2$$

sau prin hidroliza aminelor aromatice cu soluţii diluate de acizi sau de baze. Hidroliza se realizează curent cu soluţii diluate de acizi (acid clorhidric, acid sulfuric, acid fosforic), deoarece hidroliza în prezenţă de baze necesită condiţii mai energice de lucru. Înlocuirea grupării amino din aminele primare alifatice cu gruparea hidroxil se face prin tratarea aminei cu acid azotos:

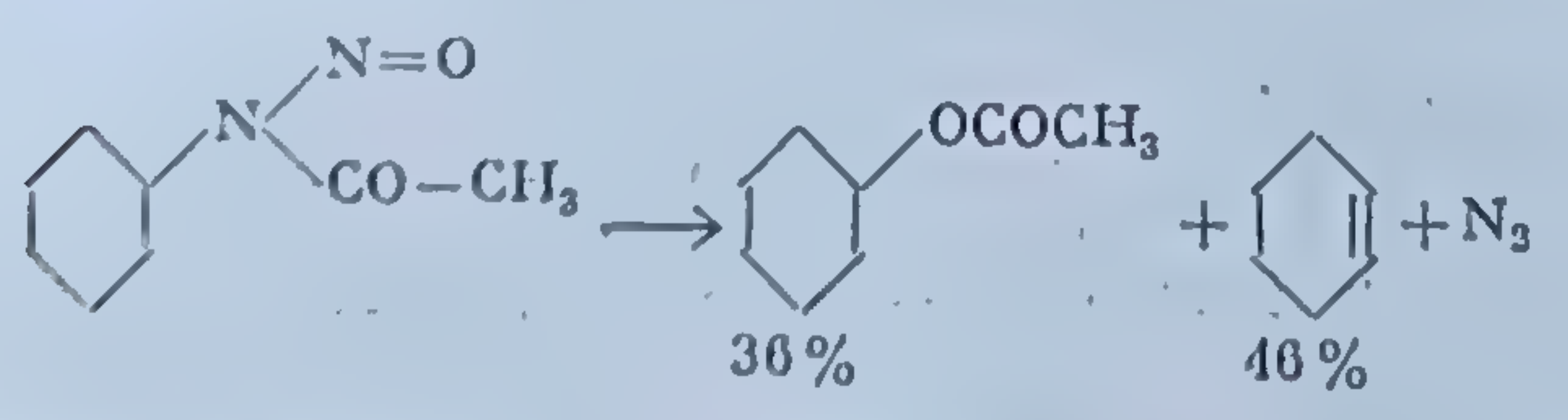
$$R-NH_2+HNO_3 \longrightarrow R-OH+N_2+H_2O$$

Alături de alcoolii doriţi, prin această reacţie se obţin şi izomeri ai acestora, precum şi alchene. Dacă reacţia se execută în prezenţa acizilor sau alcoolilor se pot obţine esteri, respectiv eteri:

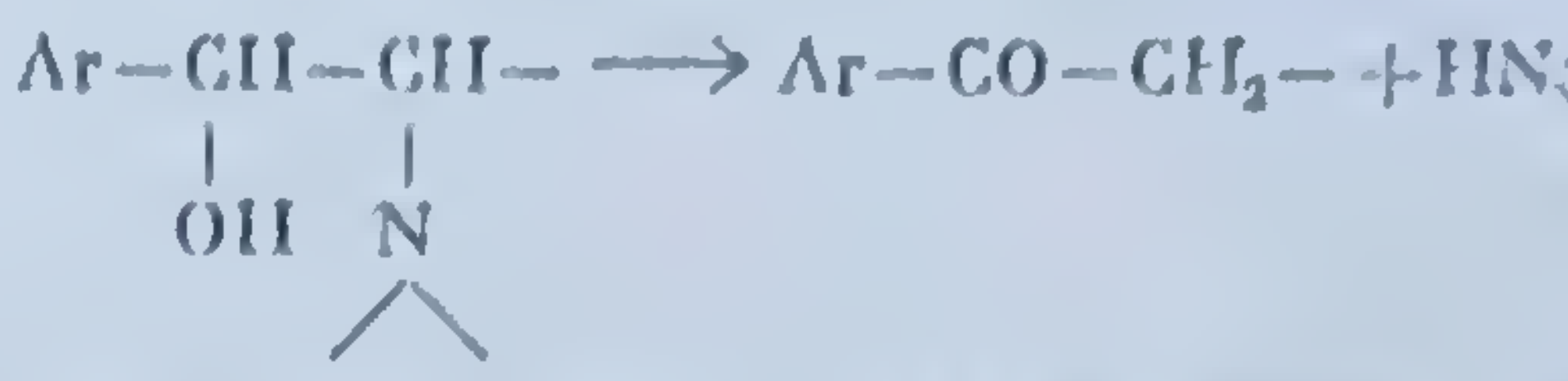


$$R-NH_2 \longrightarrow R-NH-COR' \longrightarrow R-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{N}}-COR' \longrightarrow [R-N=N-O-COR'] \xrightarrow[\substack{-N_2\\ \text{solvent inert}}]{t°C} ROCOR'$$

Dacă radicalul implicat este un radical secundar alchil, în reacţie se formează şi alchene:



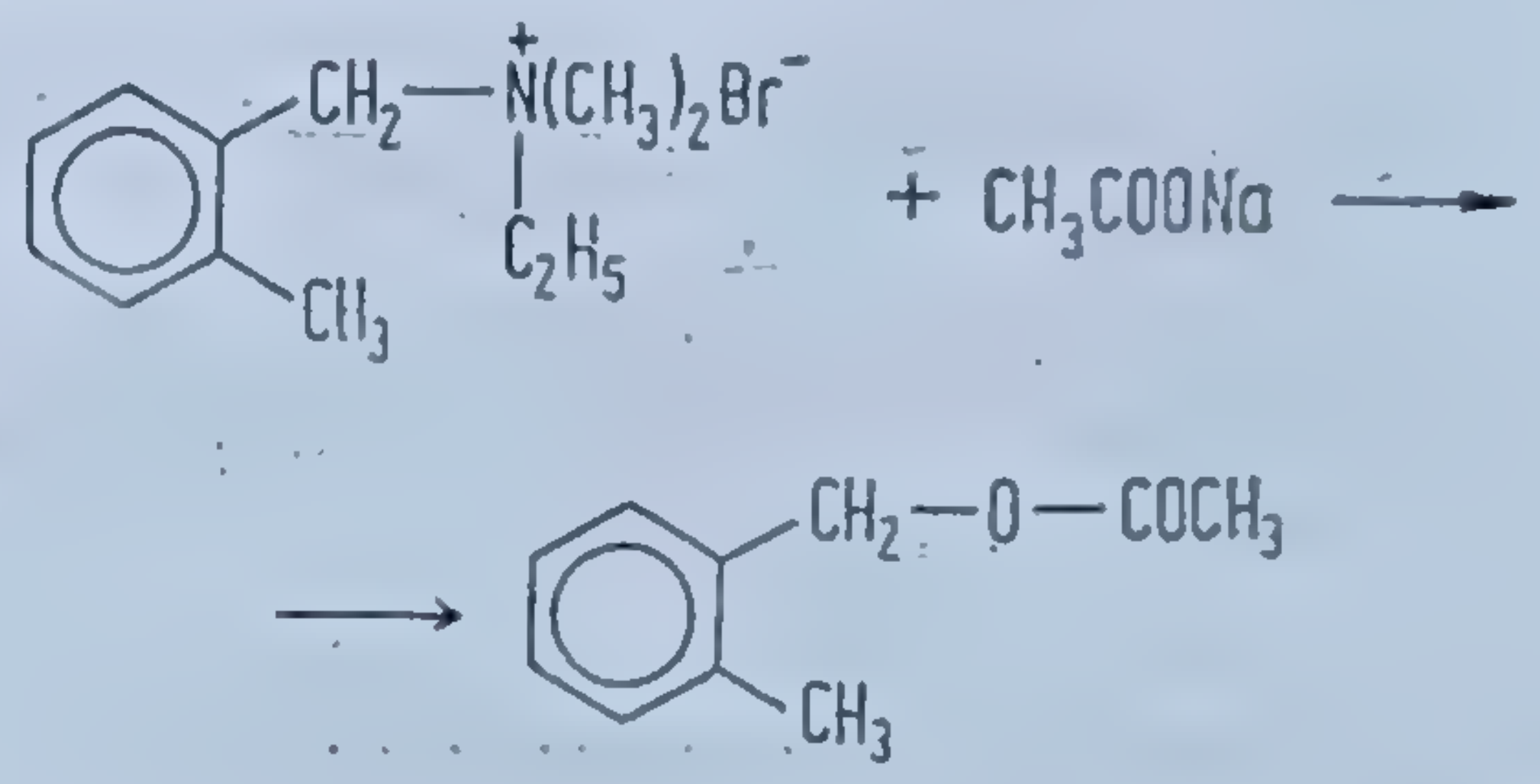
**Înlocuirea grupării amino cu gruparea carbonil.** Se realizează prin descompunere 1,2-aminoalcoolilor, la încălzirea lor cu acizi, sau prin descompunerea clorhidraţilor lor.



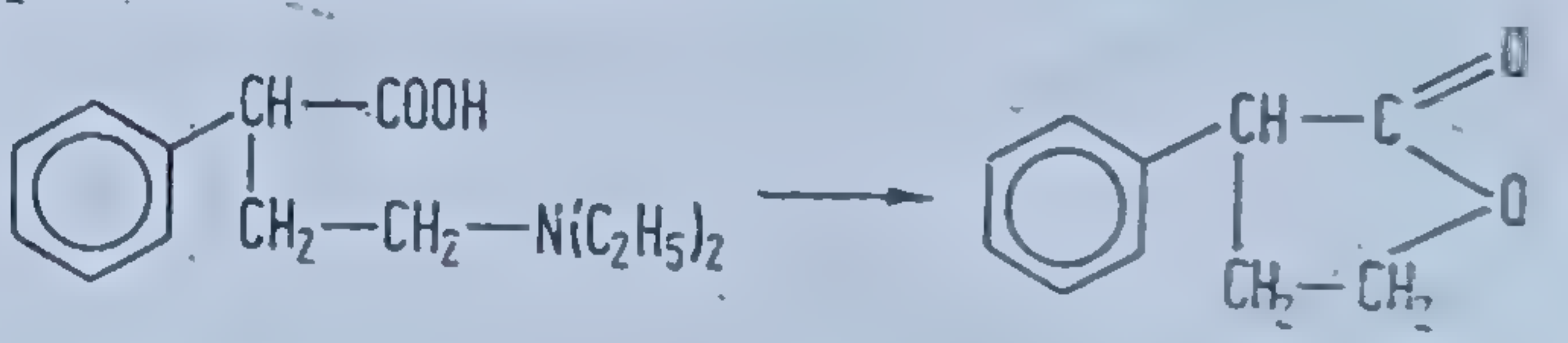
$$Ar-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle N\diagdown}{\underset{|}{CH}}- \longrightarrow Ar-CO-CH_2-+HN\langle$$

**Înlocuirea grupării amino cu alte grupări funcţionale.** Pentru aminele primare aromatice înlocuirea grupării amino cu alte grupări funcţionale se poate face, în condiţii foarte bune, prin intermediul sărurilor de diazoniu, obţinîndu-se o varietate foarte mare de clase de compuşi: esteri, arilalchileteri, diarileteri, aldehide aromatice (din oxime), cianaţi, derivaţi de cianguanidină, nitrili, tioli aromatici, acizi xantogenici, diarildisulfuri, alchilariltioeteri, diariltioeteri, diarilsulfone, acizi sulfinici, acizi sulfonici, arilsulfocloruri, ariltiocianaţi, nitroderivaţi aromatici (v. *Săruri de diazoniu*). În seria aminelor alifatice, pentru alchilarea atomilor de oxigen, sulf sau azot, se utilizează aceleaşi amine terţiare sau săruri cuaternare de amoniu ce conţin un atom de hidrogen activat, care s-au utilizat şi pentru alchilarea atomului de carbon.

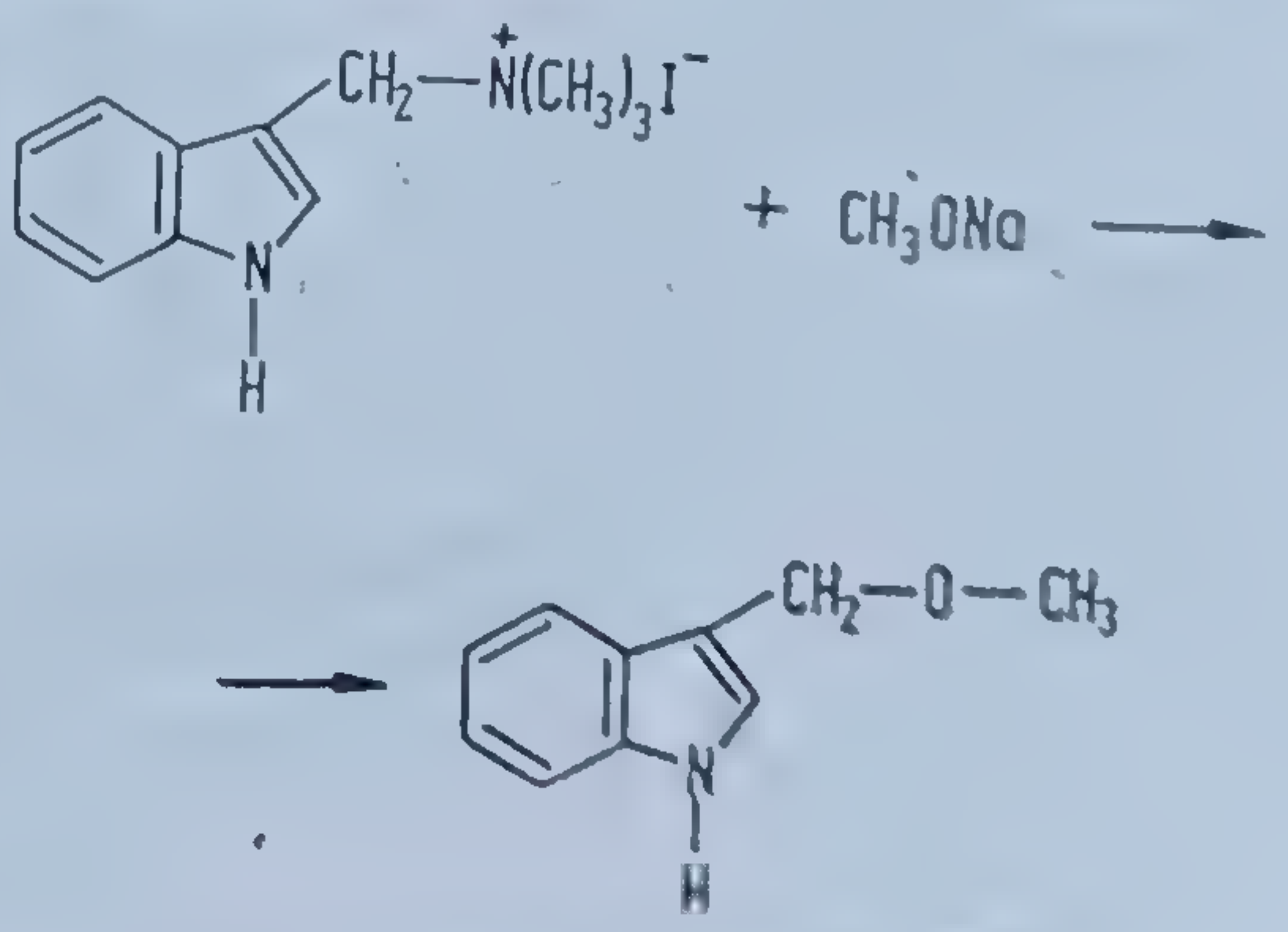
1. *Înlocuirea grupării amino cu gruparea O-acil*



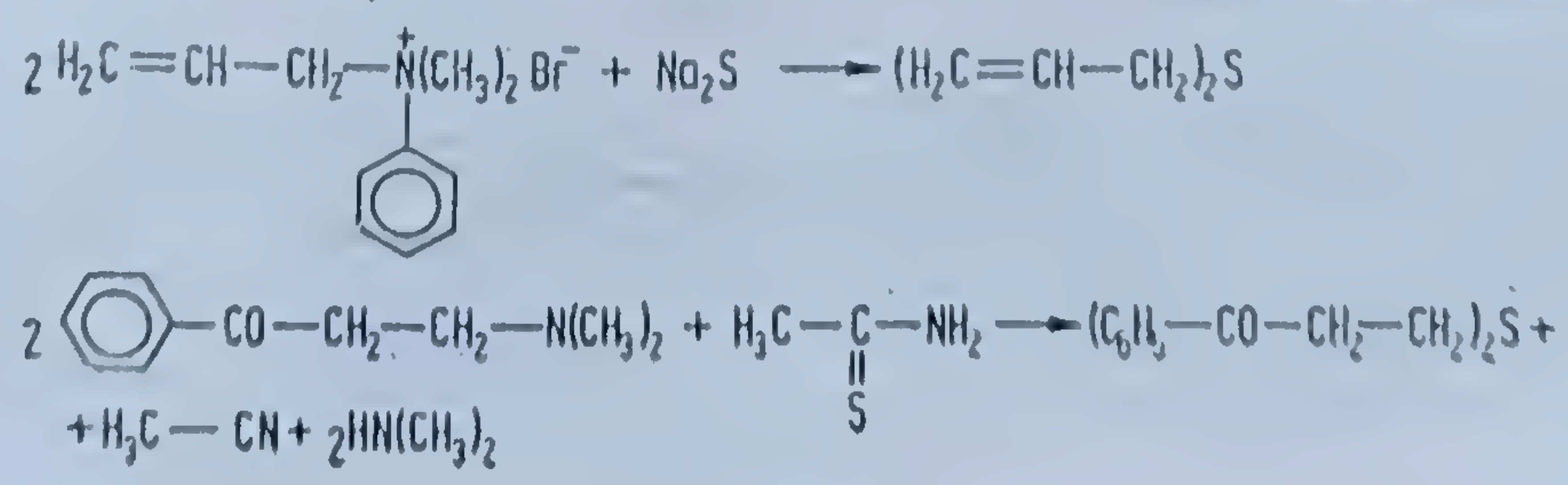
Dacă reacţia are loc intramolecular se pot obţine lactone, pornind de la aminoacizi:



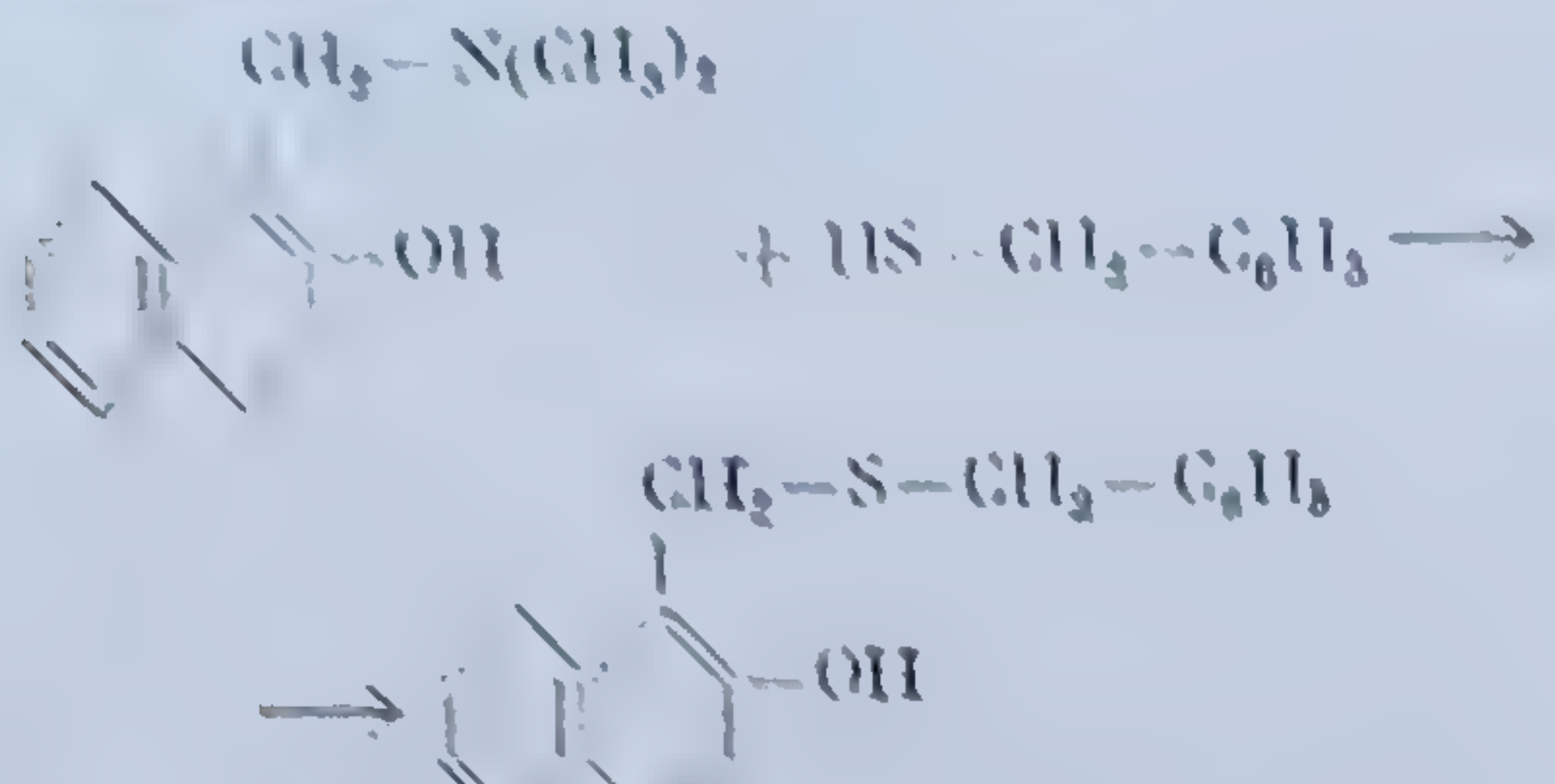
2. *Înlocuirea grupării amino cu gruparea O-alchil*



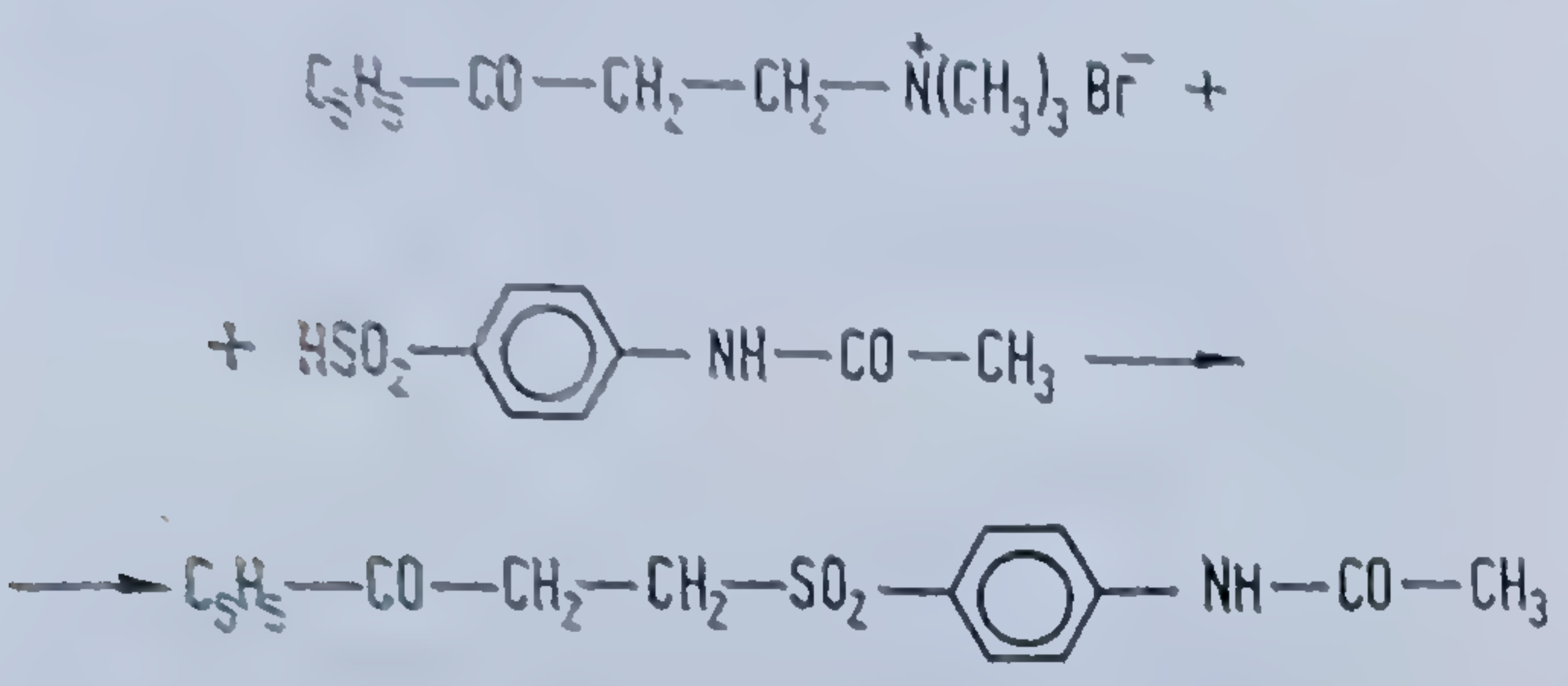
3. *Înlocuirea grupării amino cu gruparea tioeter*



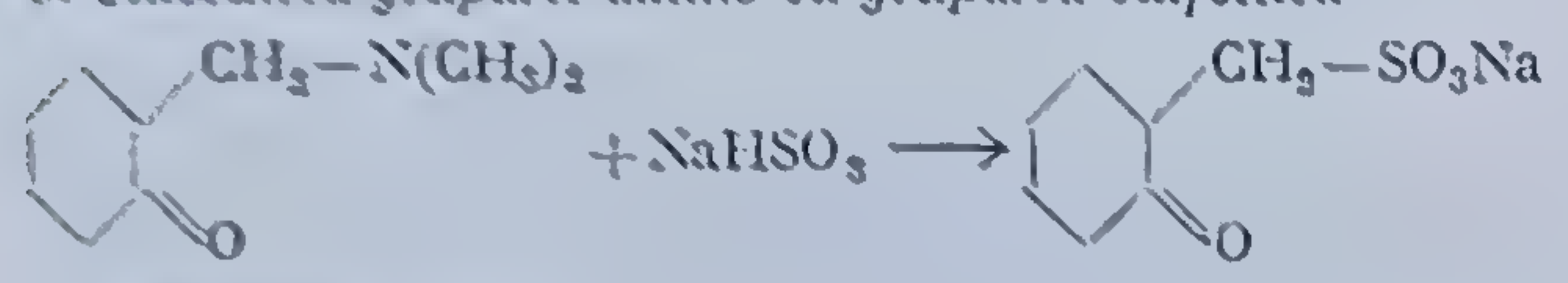
4. *Înlocuirea grupării amino cu gruparea S-alchil*


CH₂–N(CH₃)₂
–OH
+ HS–CH₂–C₆H₅ ⟶
CH₂–S–CH₂–C₆H₅
⟶
–OH

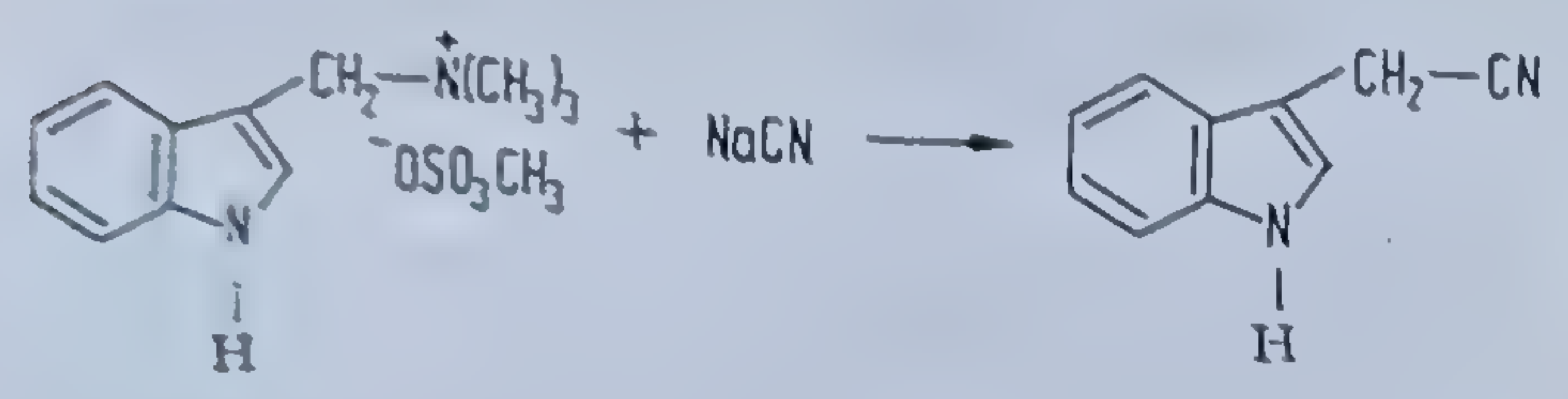
5. *Înlocuirea grupării amino cu gruparea $SO_2$-alchil sau $SO_2$-aril*


C₅H₅–CO–CH₂–CH₂–N⁺(CH₃)₃ Br⁻ +
+ HSO₂–
–NH–CO–CH₃ ⟶
⟶ C₅H₅–CO–CH₂–CH₂–SO₂–
–NH–CO–CH₃

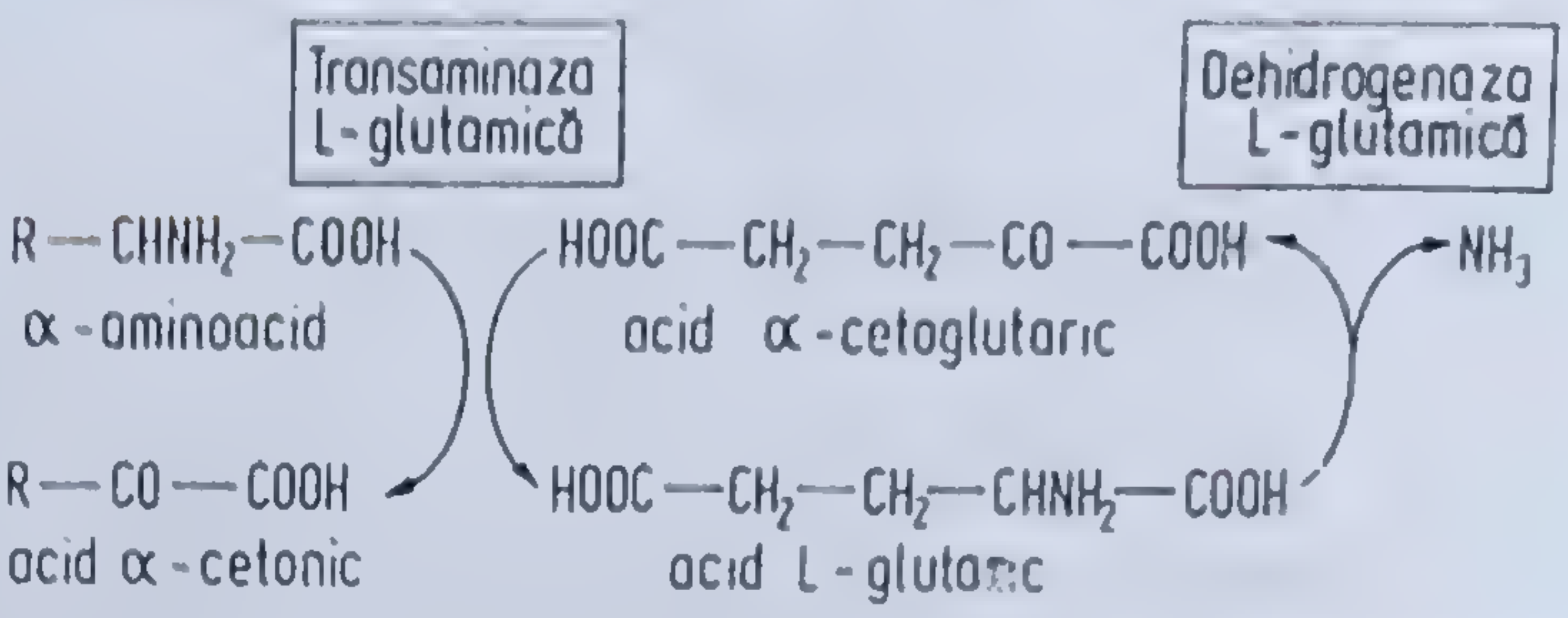
6. *Înlocuirea grupării amino cu gruparea sulfonică*


CH₂–N(CH₃)₂
O
+NaHSO₃ ⟶
CH₂–SO₃Na
O

7. *Înlocuirea grupării amino cu gruparea cian*

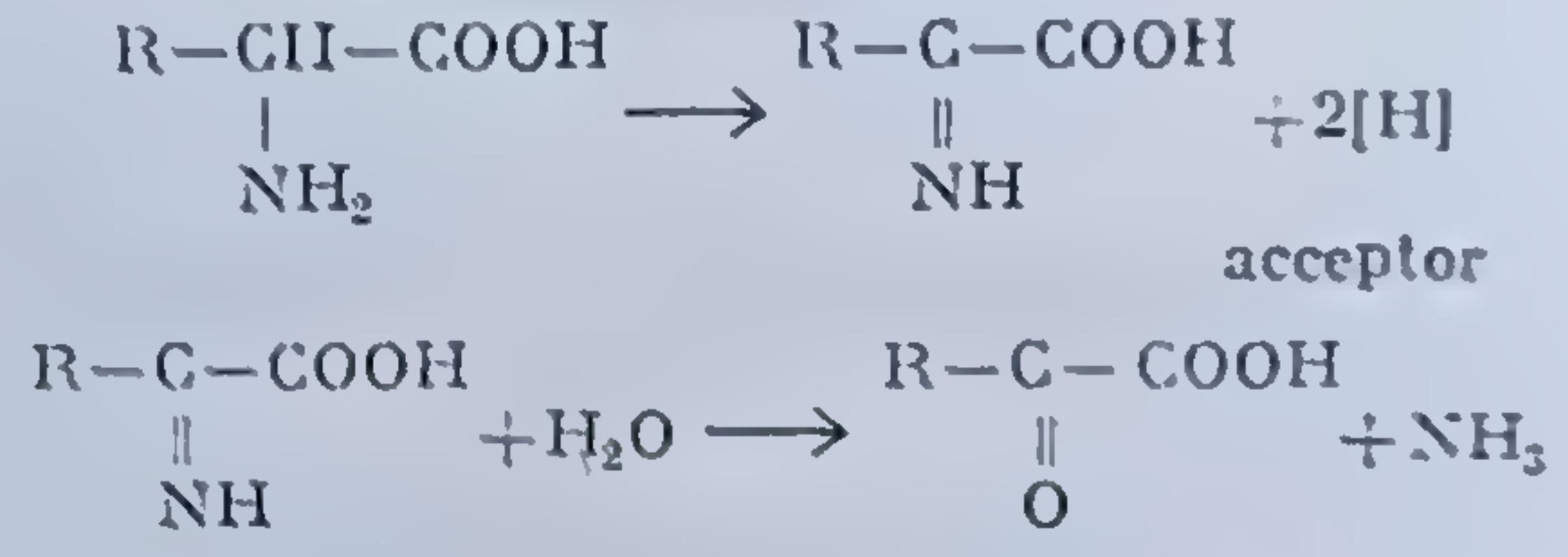

CH₂–N⁺(CH₃)₃
⁻OSO₃CH₃
N
H
+ NaCN ⟶
CH₂–CN
N
H

Procesele în care sînt implicate transformări ale grupării amino au o deosebită importanță în lumea vie. Reacția de transaminare (transferul unei grupe amino de la un aminoacid, la un α-cetoacid) implică, în primă etapă, o d. Această reacție este catalizată de transaminaze și necesită participarea unei coenzime, cotransaminaza, reprezentată prin sistemul piridoxal—piridoxamină (vitamina B6), sub formă de fosfați. În această reacție nu apare amoniac, gruparea amino fiind transferată la acidul α-cetoglutaric, care se regenerează necontenit din acidul glutamic, rezultat prin d. oxidativă sub acțiunea dehidrogenazei L-glutamice, conform următoarei scheme:


Transaminaza L-glutamică
Dehidrogenaza L-glutamică
R—CHNH₂—COOH
α-aminoacid
HOOC—CH₂—CH₂—CO—COOH
acid α-cetoglutaric
NH₃
R—CO—COOH
acid α-cetonic
HOOC—CH₂—CH₂—CHNH₂—COOH
acid L-glutamic

Rolul vitaminei B6 în acest proces este ilustrat prin sistemul de reacții din fig. 1.

Eliminarea azotului din aminoacizi este o reacție oxidativă conducînd la acizi α-cetonici. Procesul decurge în două stadii, dintre care numai formarea iminoacidului este enzimatică. Iminoacidul reacționează apoi repede și spontan cu apa. Enzimele ce catalizează acest proces (aminoacid-oxidazele) sînt de mai multe tipuri, dintre care dehidrogenaza L-glutamică (o metaloenzimă ce conține zinc) este foarte frecventă și are o importanță deosebită, așa cum rezultă din descrierea procesului de transaminare.

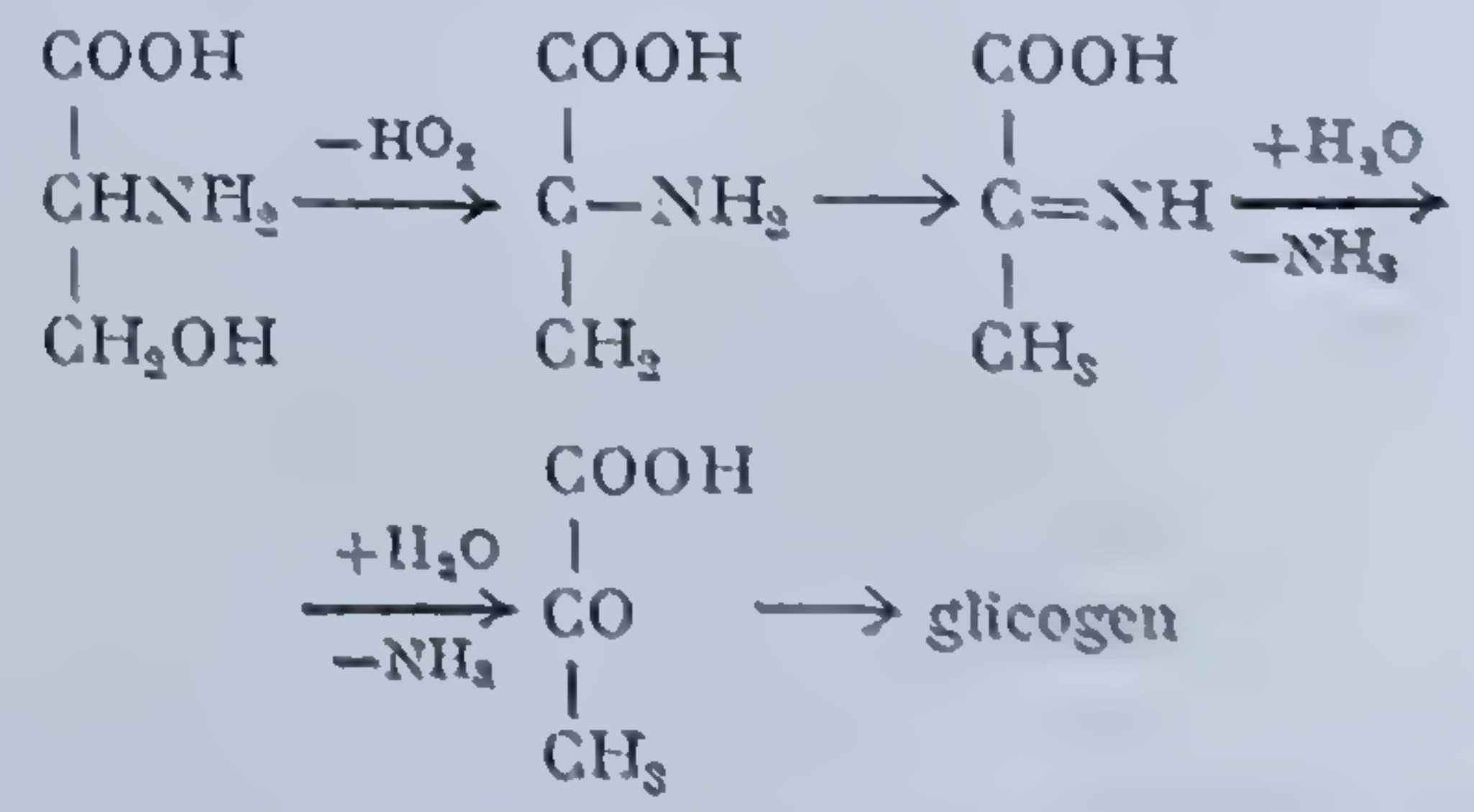


$$\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{R-CH-COOH}} \longrightarrow \underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{R-C-COOH}} \quad +2[H]$$

acceptor

$$\underset{\displaystyle NH}{\underset{\|}{R-C-COOH}} + H_2O \longrightarrow \underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{R-C-COOH}} + NH_3$$

D. anaerobă a serinei se produce sub acțiunea unei enzime, desaminaza serinei, care se găsește în ficat și acționează, probabil, după următorul mecanism:



$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ CHNH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} \xrightarrow{-HO_2} \begin{matrix} COOH \\ | \\ C-NH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} COOH \\ | \\ C=NH \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[-NH_3]{+H_2O}$$

$$\xrightarrow[-NH_3]{+H_2O} \begin{matrix} COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \text{glicogen}$$

**DESCĂRCĂRI ÎN GAZE v. ELECTROCHIMIA GAZELOR**

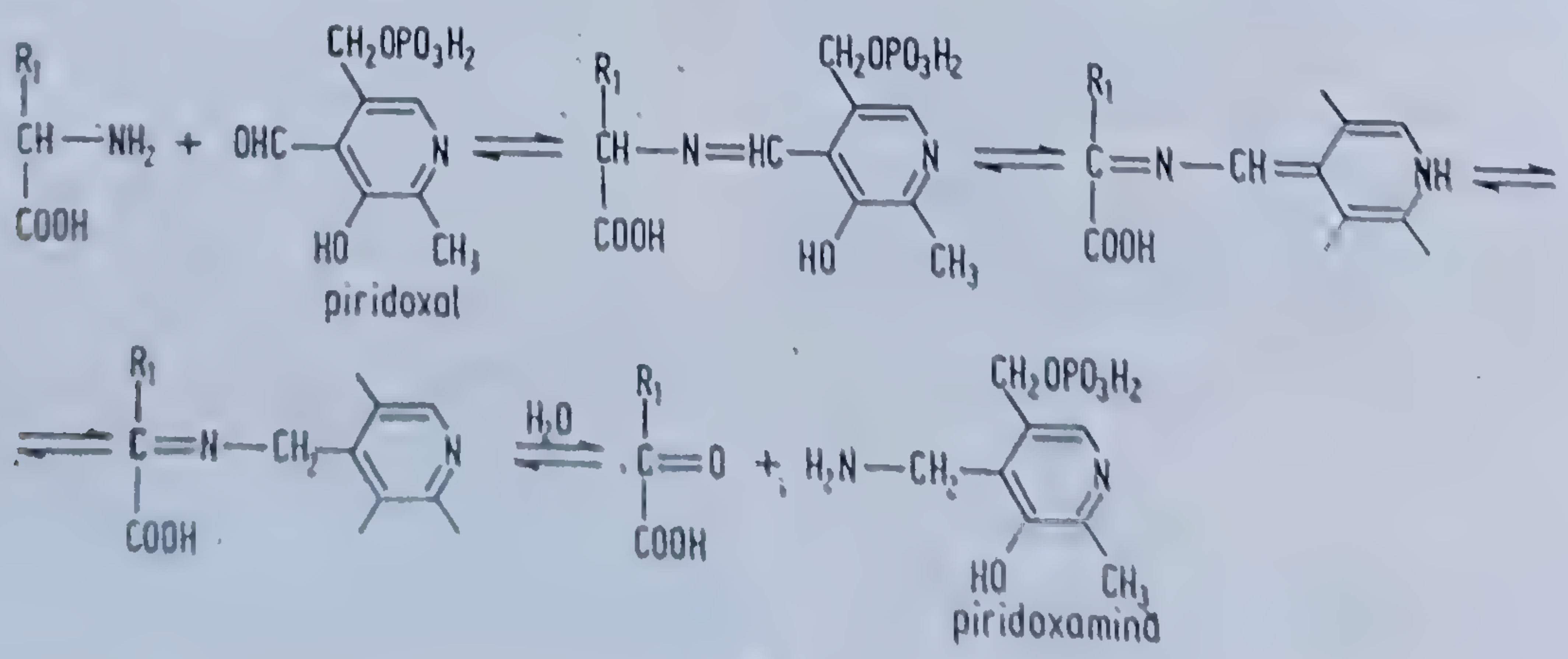

R₁
CH—NH₂ + OHC—
COOH
CH₂OPO₃H₂
N
HO
CH₃
piridoxal
CH—N=HC—
C=N—CH=
NH
C=N—CH₂—
H₂O
C=O + H₂N—CH₂—
piridoxamină

Fig. 1.

**DESCENUȘAREA CĂRBUNILOR**, metodă de îmbogățire a cărbunilor în masă combustibilă prin îndepărtarea substanțelor minerale care-l însoțesc și care constituie sterilul. Metodele de d.c. sînt în general metode fizice bazate pe distribuția neegală a sterilului între sorturile granulometrice rezultate din exploatare (clasări volumetrice), pe diferențe de densitate între steril și cărbune sau diferențe de grad de udabilitate (flotație). Metodele chimice sînt dificile și se utilizează numai în situații speciale. Metodele de d.c. analizate se adresează în exclusivitate huilelor, extinderea lor la cărbuni în stadii inferioare de carbonificare punînd probleme deosebite și trebuind analizată pentru specificul fiecărui cărbune.

*CLASIFICAREA METODELOR DE PREPARARE A CĂRBUNILOR.* Prin prepararea cărbunilor se înțelege obținerea unor sorturi cu proprietăți favorabile pentru anumite utilizări ale cărbunelui brut extras, sorturi cu conținut redus de cenușă, pentru industria cocsochimică, cu diverse granulații etc. Problema separării este specifică materialelor care în mediu de preparare nu își modifică proprietățile; în cazul cărbunilor acestea sînt huilele. Pentru lignițí, ea poate fi extinsă din punct de vedere tehnic în situațiile în care componenții xiloizi sînt predominanți fără a avea însă o justificare economică. *Clasarea* se utilizează în vederea separării în clase după mărime sau volum a substanțelor minerale utile care se prezintă sub formă granulară. Clasarea este dependentă direct de forma, dimensiunea și repartiția granulometrică a materialelor, care sînt la rîndul lor determinate de rezistența acestora. Clasarea poate fi: volumetrică, bazată pe diferențele de volum ale particulelor minerale, și gravitațională sau simptotică, bazată pe diferența dintre viteza de cădere în fluide a particulelor minerale. Clasarea gravitațională se aplică în cazul granulelor de dimensiuni fine (sub 0,5 mm) care prezintă dificultăți la clasarea volumetrică. Dacă materialul este perfect uscat și nu prezintă aglomerări pot fi folosite metode pneumatice. De asemenea, clasarea gravitațională se folosește și în unele operații de spălare, deșlamare și desecare pentru eliminarea apei conținute în produsele rezultate în diferite procese de preparare. Operațiile de *concentrare* se pot împărți în două grupe de metode funcție de caracteristicile substanțelor minerale luate în considerare și de mecanismul de separare. Prima grupă cuprinde metodele în care separarea utilului de steril se face, în special, în funcție de forțele masice ale granulelor produse sub acțiunea diferitelor cîmpuri de forță (gravitațional, centrifugal etc.). În acest caz caracteristicile determinante sînt: diferența de dimensiune, diferența de densitate etc. Grupa a doua o constituie metodele în care separarea depinde de diferența dintre caracteristicile suprafețelor și cele ale interfețelor. Din această grupă face parte flotația în cadrul căreia un rol important îl joacă structura cristalografică și electrică a interfețelor, udabilitatea și capacitatea de absorbție a reactivilor de flotație etc.

Procedeele gravitaționale de preparare au la bază separarea diverșilor componenți pe baza diferenței dintre vitezele limită de cădere ale diverselor granule componente în fluide. În funcție de scopul urmărit se pot deosebi: metode gravitaționale de clasare și metode gravitaționale de concentrare. Separarea la conținutul dorit poate fi realizată mai ușor sau mai greu în funcție de repartiția densimetrică a granulelor. Astfel, comportarea cărbunilor la concentrare se poate aprecia calitativ după curbele densimetrice. Aprecierea comportării la concentrare a cărbunilor se poate face după alura curbei elementare $y$, și a curbelor Henry-Reinhard (fig. 1). Cu cît curba elementară este mai apropiată de linia frîntă $A$, $B$, $C$, $D$ cu atît cărbunele va fi mai ușor de preparat. Dacă aprecierea se face după curbele Mayer, cu cît curba de preparare $M$ se apropie mai mult de linia frîntă $ORP$, cu atît prepararea cărbunelui este mai ușoară. Linia $ORP$ corespunde cazului ideal cînd prin preparare s-ar obține drept concentrat numai cărbune curat cu un procent de cenușă inseparabil. Pentru acest caz extracția maximă este dată de punctul $A$ ($v = OA = a$). Linia $OP$ corespunde cazului în care nu are loc nici o concentrare. Între linia dreaptă $OP$ și linia frîntă $ORP$ se situează curbele reale. Curbele densimetrice ($RM$ și $M$) se abat cu atît mai mult de la alura ideală cu cît cărbunii conțin o cantitate mai mare de mixte ale căror proprietăți diferă puțin de acelea ale fracțiilor învecinate. Dacă aceste curbe dau o imagine calitativă a comportării cărbunilor la preparare, pentru aprecierea cantitativă a comportării la concentrare au fost elaborate o serie de metode dintre care cele mai importante sînt:

*Metoda fracțiilor învecinate* constă în determinarea cantității de fracții intermediare a căror densitate variază cu ± 0,1 g/cm³ față de regimul impus. Cu cît cantitatea de fracții învecinate va fi mai mare, cu atît concentrarea va fi mai dificilă. Cantitățile de fracții învecinate se determină cu ajutorul curbelor densimetrice.

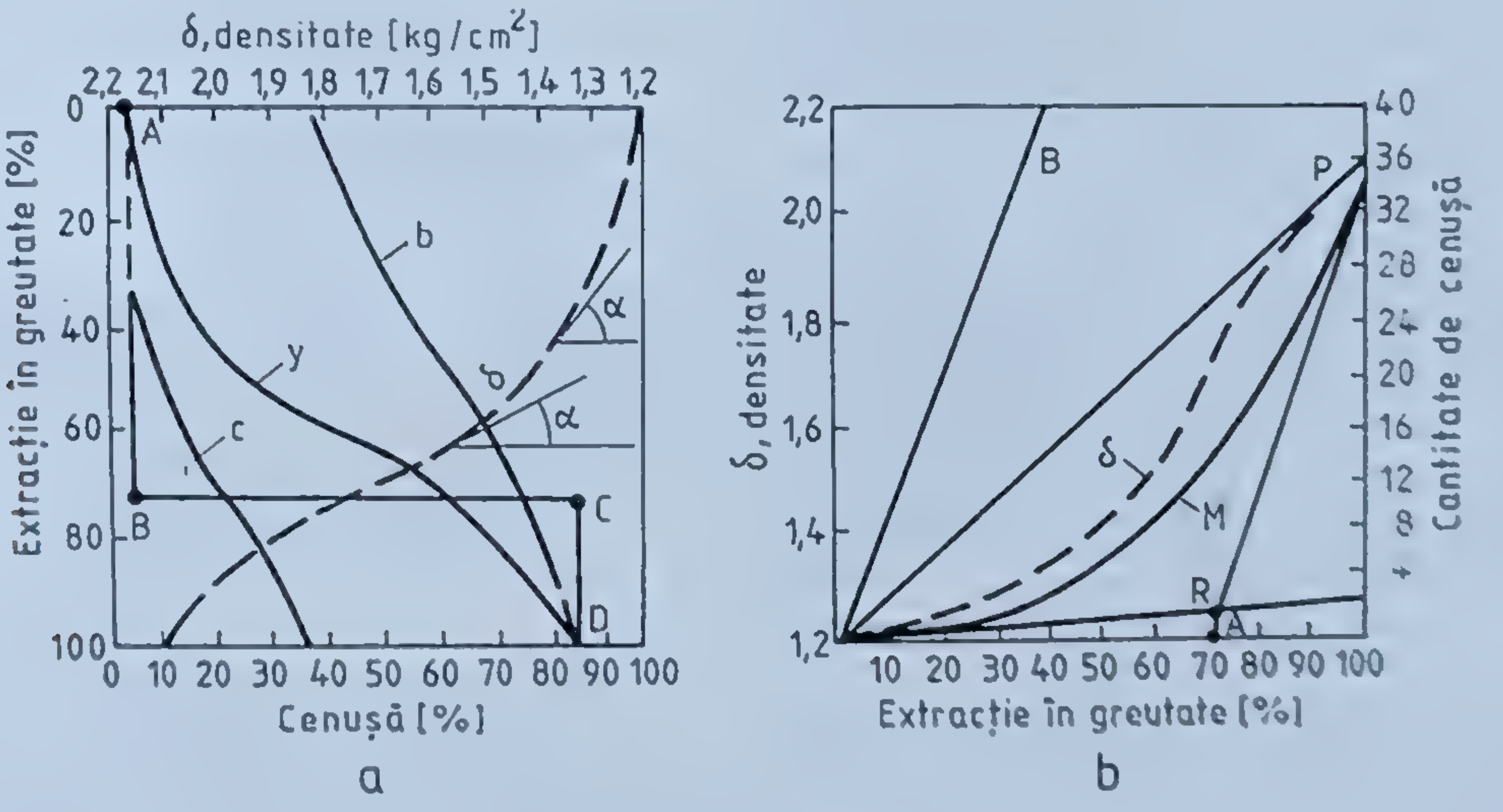


Fig. 1. Curbele densimetrice:
*a* — Henry-Reinhard; *b* — Mayer.

*Metoda indicelui de concentrare* se bazează pe faptul că comportarea unui cărbune la concentrare este caracterizat de calitatea şi de cantitatea de concentrat obţinut. Pentru acelaşi regim de lucru concentrarea este cu atît mai dificilă, cu cît cantitatea de concentrat este mai mică şi cantitatea de cenuşă mai mare. Indicele inferior de concentrare $T_i$ are valoarea:

$$T_i = \frac{v}{c}$$

în care $v$ este extracţia teoretică a concentratului care pluteşte în lichidul de densitate 1,5 g/cm³, iar $c$ este conţinutul teoretic de cenuşă al concentratului respectiv. Sterilul, avînd o densitate mai mare de 1,8 g/cm³, nu influenţează comportarea la concentrare. Din această cauză se poate calcula un indice superior de concentrare raportat numai la cărbunele cu densitate mai mică decît 1,8 g/cm³ a cărui valoare este:

$$T_s = \frac{100}{v_s} \cdot T_i$$

în care: $v_s$ este extracţia teoretică a cărbunelui care pluteşte în lichidul de densitate 1,8 g/cm³. În cazul cărbunilor uşor de preparat aceşti indici au valori mari.
*Metoda coeficientului statistic de variaţie a concentrării* are la bază calcularea indicelui statistic dat de relaţia:

$$y = 100\,\frac{\sigma}{a}; \qquad \sigma = \sqrt{\frac{\varepsilon (c-a)^2\, v}{100}}$$

în care: $\sigma$ este dispersia cenuşii din fracţiile densimetrice.
*Metoda Cerchar* apreciază preparabilitatea în punctul de separare după valoarea tg α (panta la curba de densitate δ (fig. 1). Această metodă este cea mai corectă. Cunoscîndu-se preparabilitatea cărbunilor într-un anumit punct al curbei de preparare şi indicatorii tehnologici ai instalaţiei de preparare se pot stabili teoretic randamentele organice ce se pot obţine în practică. Pentru rezolvarea problemei în practică se determină curba de densitate şi valoarea tangentei în cîteva puncte, se stabileşte curba de variaţie $v = f(\delta)$ pentru întreg domeniul de preparare şi apoi se calculează valoarea randamentului organic pentru orice condiţie de preparare care se cere. După fluidul folosit pentru separare, procedeele gravitaţionale se pot clasifica: concentrarea hidrogravitaţională (cînd se utilizează ca fluid apa); concentrarea pneumatică (se utilizează ca fluid aerul sau alt gaz); concentrarea în medii dense (se folosesc lichide dense omogene sau suspensii grele). Pentru aprecierea corectă a rentabilităţii operaţiilor de preparare este necesar calculul indicatorilor tehnico-economici. Aprecierea calităţii produselor obţinute la prepararea cărbunilor se face în raport cu cenuşa care o conţin. Cenuşa cărbunelui este formată din cenuşă liberă şi cenuşă legată. Sterilul cărbunelui conţine 75—83% cenuşă liberă şi substanţe care ard. Cărbunele curat din cărbunele brut are 1—2% cenuşă legată. Cenuşa liberă este provenită din substanţele minerale sterile intercalate în zăcămînt şi nu influenţează comportarea la preparare a cărbunelui. Cenuşa legată este cenuşa care provine din partea minerală a plantelor care au format zăcămîntul sau din infiltraţiile ulterioare. În urma operaţiilor de concentrare a cărbunelui se pot obţine: a) două produse — cărbune concentrat (spălat) şi un produs intermediar numit mixte, sau mixte şi steril; b) trei produse — cărbune concentrat (spălat), mixte şi steril. Indicatorii operaţiilor de concentrare se determină prin analize de cenuşă şi analize densimetrice. Schematic procesul de concentrare se poate prezenta astfel:

$$\begin{tikzcd} A,\ a,\ \alpha \arrow[r] & \text{Concentrare} \arrow[r] \arrow[d] & C,\ c,\ \gamma \\ & B,\ b,\ \beta & \end{tikzcd}$$

în care, $A$, $B$, $C$ sînt respectiv cantităţile de cărbune brut, steril şi concentrat (t); $a$, $b$, $c$ — conţinuturile de cenuşă în cărbunele brut, steril şi concentrat determinate cu ajutorul analizelor (%); $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ — conţinuturile de cărbune curat ale cărbunelui brut, sterilului şi concentratului; $p$ — conţinutul de cenuşă al cărbunelui (cenuşa legată); $q$ — conţinutul de cenuşă al sterilului celui mai curat (%). Unul din indicatorii de bază este extracţia în greutate de concentrat numită *recuperare*. Ea se exprimă prin relaţiile:

$$v_c = \frac{C}{A} \times 100\,(\%); \quad v_t = \frac{a-b}{c-b} \times 100\,(\%)$$

Extracţia în greutate ideală este:

$$v_{optim} = \alpha = \frac{q-a}{q-p} \times 100\ (\%)$$

Conţinuturile de cărbune curat α, β, γ se calculează considerînd că cenuşa cărbunilor bruţi provine din cenuşa cărbunilor curaţi la care se adaugă cenuşa sterilului curat:

$$\alpha = \frac{q-a}{q-p} \times 100\ (\%); \quad \beta = \frac{q-b}{q-p} \times 100\ (\%);$$

$$\gamma = \frac{q-c}{q-p} \times 100\ (\%)$$

Extracţia de cărbune curat în concentrat:

$$m_t = v_t\,\frac{q-c}{q-a}\,(\%), \qquad m_e = v_e\,\frac{\gamma}{\alpha}\,(\%)$$

Extracţia de steril în concentrat:

$$s = v_e\,\frac{(100-\gamma)}{(100-\alpha)} \times 100\ (\%); \quad s_e = \frac{c-p}{a-p}\,v_e\,(\%)$$

Randamentul preparării se poate determina cu relaţiile:

$$\eta = m - s\,(\%) \text{ sau } \eta = \frac{(b-a)\ (a-c)\ (q-p)}{(b-c)\ (a-p)\ (q-p)} \times 100\ (\%)$$

Dacă în urma concentrării rezultă trei produse trebuie efectuate analize dozimetrice. În acest caz extracţiile în greutate sînt:
— în concentrat

$$V_c = \frac{(k-k_3)\ (m_2-m_3) - (m-m_3)\ (k_2-k_3)}{(k_1-k_3)\,(m_2-m_3) - (m_1-m_3)\,(k_2-k_3)} \times 100\ (\%)$$

— în mixte:

$$V_m = \frac{(k_1-k_3)\,(m_2-m_3) - (k-k_3)\,(m_1-m_3)}{(k_1-k_3)\,(m_2-m_3) - (m_1-m_3)\ (k_2-k_3)} \times 100\,(\%)$$

— în steril

$$V_s = 100 - (V_c + V_m)\ (\%)$$

în care: $k$, $k_1$, $k_2$, $k_3$ reprezintă cantitatea de cărbune curat în cărbunele brut, cărbunele spălat, mixte şi steril (%); $m$, $m_1$, $m_2$, $m_3$ — cantitatea de concrescenţe din cărbunele brut, cărbunele spălat, mixte şi steril (%).

*METODE DE CLASARE VOLUMETRICĂ.* Clasarea volumetrică este operaţia de separare în clase după mărime sau volum a substanţelor minerale utile care se prezintă sub formă granulară. Cu ajutorul acestei operaţii se realizează: separarea substanţelor minerale în clase de granule ale căror dimensiuni sînt cuprinse în limitele cerute de consumatori; raţionalizarea operaţiilor de sfărîmare; concentrarea în una din clase a unor minerale care au friabilitate cu totul deosebită de a celorlalţi componenţi mineralogici ai materialului ciuruit. Ca şi clasarea gravimetrică este, de asemenea, folosită şi în unele operaţii de spălare, deşlamare şi desecare pentru eliminarea apei şi a materialelor fine amestecate cu apă, conţinute în produsele rezultate în diferite procese de preparare. În cazul cărbunilor prin această operaţie nu se realizează numai o separare a particulelor după mărimea lor, ci se separă totodată sorturi cu însuşiri fizico-chimice şi tehnologice diferite, ceea ce duce la posibilitatea folosirii raţionale complexe a cărbunilor. Sorturile granulometrice obţinute din cărbuni au însuşiri diferite datorită friabilităţii deosebite a componenţilor masei cărbunoase şi a sterilului şi datorită friabilităţii diferite a componenţilor care alcătuiesc masa cărbunoasă. De exemplu, din unele studii efectuate pe diferite clase granulometrice de lignit rezultă o concentrare a sterilului în clase mici, deci o anumită repartiţie funcţie de clasele granulometrice respective. De asemenea, tot în cazul lignitului conţinutul de materii volatile prezintă variaţii pentru diverse clase granulometrice datorită concentrării în anumite clase a unor componenţi petrografici (fig. 2 şi 3). Şi în cazul huilelor se pot remarca deosebiri importante în posibilităţile de cocsificare funcţie de clasele granulometrice. De exemplu, bucăţile mari de huilă conţin o cantitate ridicată de durit şi capacitatea lor de cocsificare este redusă. Granulaţiile mici, praful în afară de steril conţine şi fuzit, ambii componenţi avînd o influenţă negativă asupra însuşirilor de aglutinare şi cocsificare.

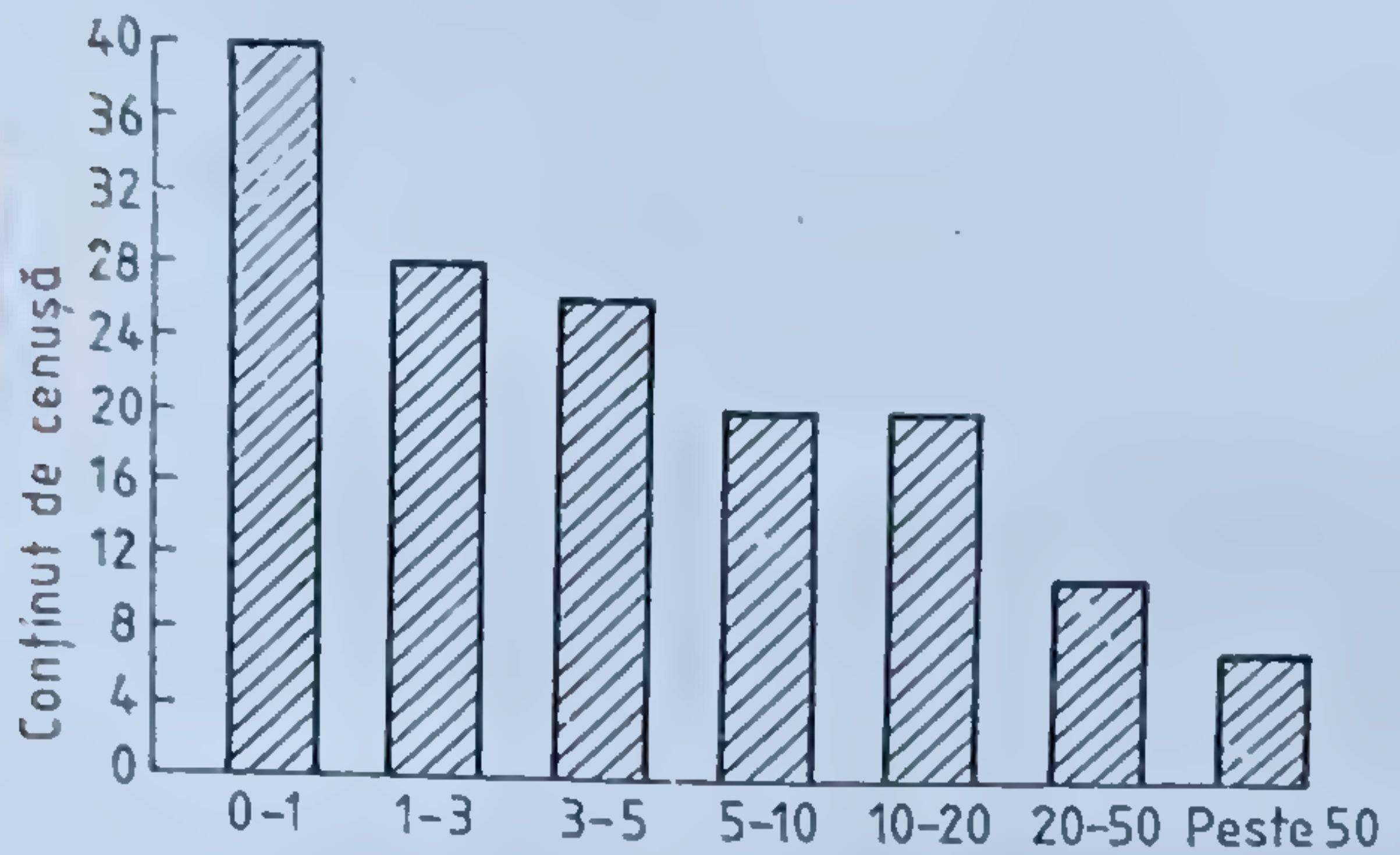


Fig. 2. Variaţia conţinutului de cenuşă în cărbunii de Lupeni, în funcţie de granulaţie.

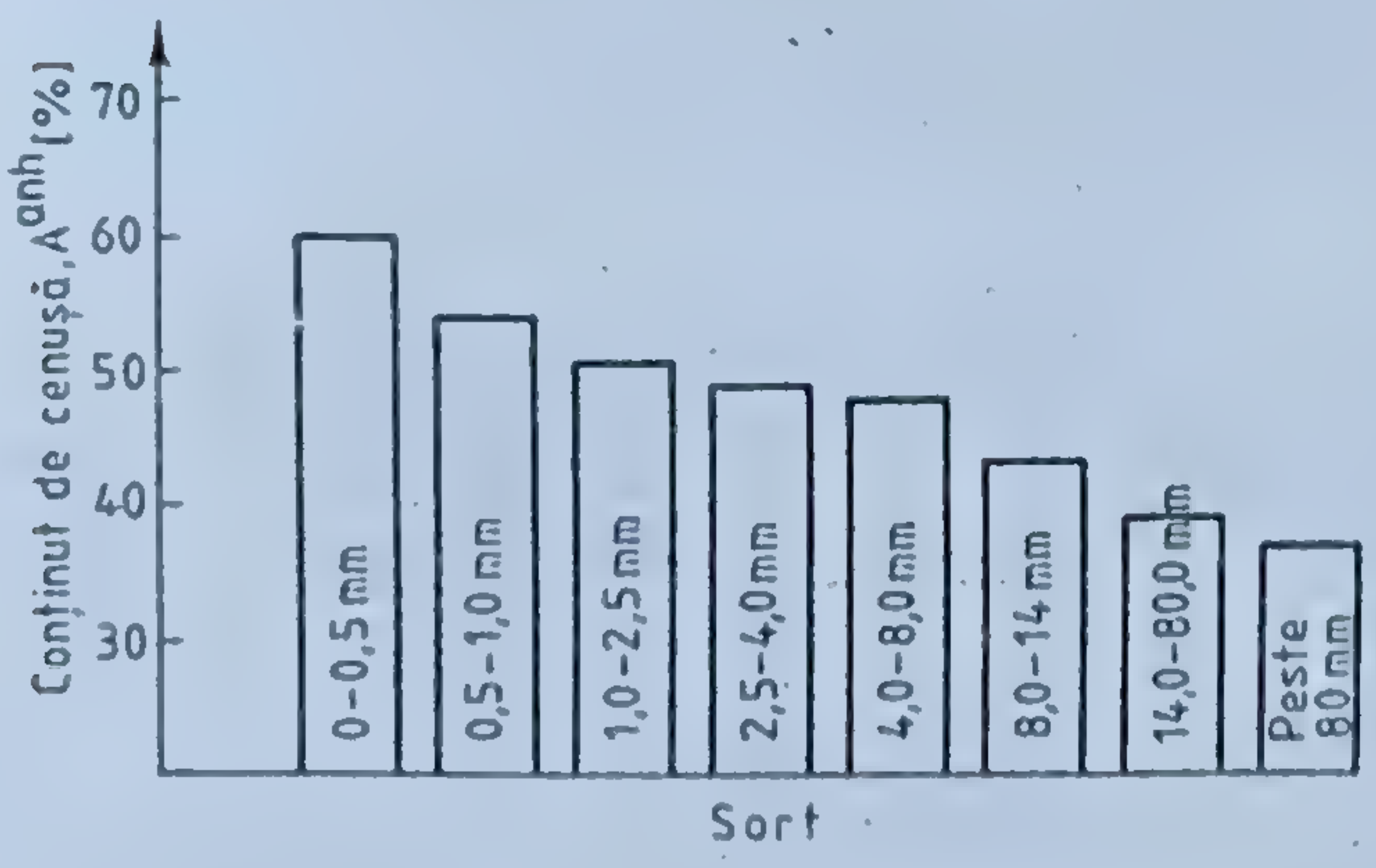


Fig. 3. Repartiţia cenuşii funcţie de granulaţia lignitului.

Clasarea volumetrică se realizează prin cernere pe grătare, ciururi şi site. În mod convenţional, se atribuie denumirea de ciururi utilajelor de cernut avînd găuri sau ochiuri cu diametrul mai mare de 1 mm şi denumirea de site, celor cu ochiuri avînd diametrul sau latura mai mică de 1 mm. Partea principală a aparatelor de clasare volumetrică o constituie suprafaţa de cernere (tabelul 1). Suprafaţa activă de cernere reprezintă raportul dintre suprafaţa liberă egală cu aria fantelor sau ochiurilor şi aria totală a grătarului, ciurului sau sitei; se exprimă în procente. De exemplu, pentru o sită de sîrmă cu ochiurile pătrate suprafaţa activă de cernere se exprimă cu relaţia

$$S_a = \frac{l^2}{(l+d)^2} \times 100 = 100\,l^2n^2 = 100\ (l - nd)^2$$

în care: $l$ — latura ochiului sitei, cm; $d$ — diametrul sitei, cm; $n = l(l+d)$ numărul de ochiuri pe cm. Pentru aprecierea dimensiunilor granulelor individuale se folosesc diverse metode. În general, granulele care se apropie de forma sferică se pot caracteriza printr-o singură dimensiune, lăţimea sau diametrul, sau prin mărimea ochiului de sită de dimensiune minimă prin care pot trece. Totuşi o mare parte din granule au forme neregulate şi în acest caz trebuie să se ţină seama de dimensiunile lor în lungul celor trei axe rectangulare, cu ajutorul cărora se determină aşa-numitul diametru mediu al granulei. Se foloseşte una din relaţiile:

$$d_m = b;\ d_m = l + b;\ d_m = \frac{l+b+t}{3};\ d_m = \sqrt{lb};\ d = \sqrt[3]{lbt}$$

$$d_m = \frac{3lbt}{lb + lt + bt};\quad d_m = \frac{2lb + 2bt + 2lt}{6}$$

în care: $l$ este lungimea particulei; $b$ — lăţimea particulei şi $t$ — grosimea particulei. În cazul în care materialul este foarte fin, dimensiunile particulelor nu pot fi măsurate cu exactitate şi pentru aprecierea lor se foloseşte diametrul echivalent ($d_{echiv}$):

$$d_{echiv} = \sqrt[3]{\frac{6V}{\Pi}} = 1{,}24\sqrt[3]{\frac{G}{\Pi}}$$

unde: $V$ este volumul granulei; $G$ — greutatea granulei şi $\gamma$ — greutatea specifică a granulei.

În cazul unui grup de particule, pentru determinarea diametrului mediu se poate utiliza una din relaţiile:

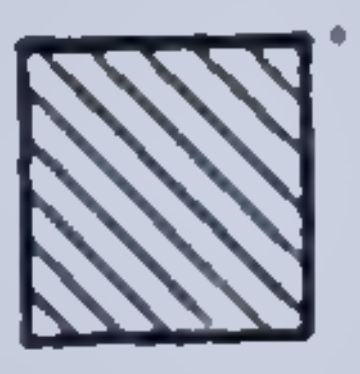
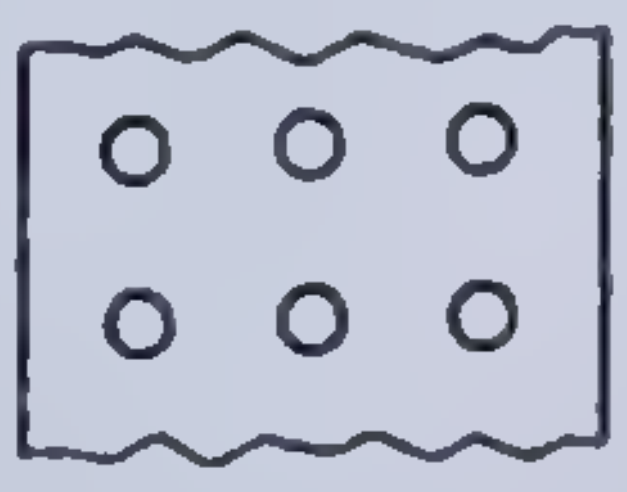
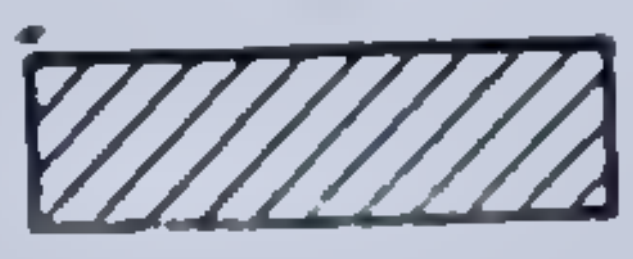
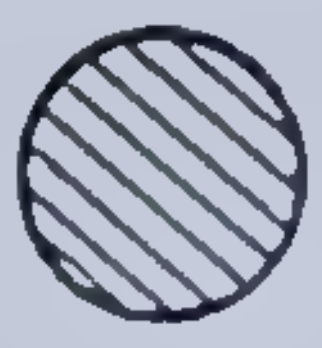
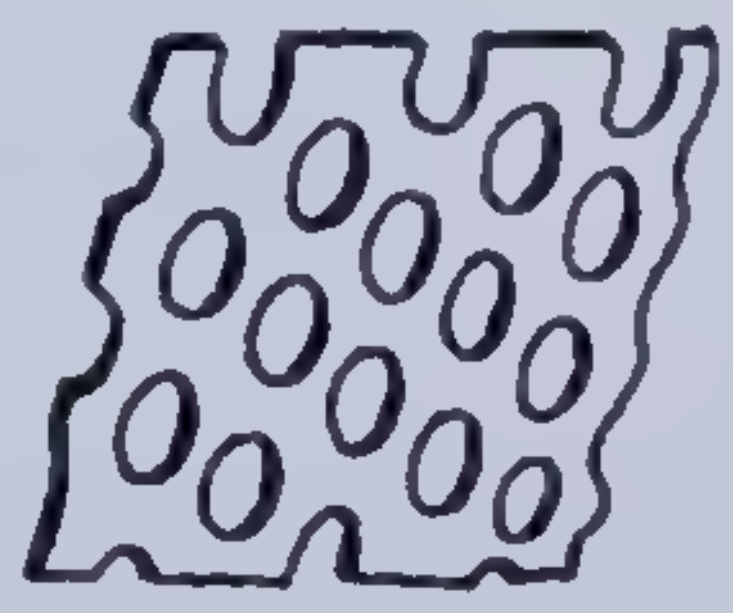
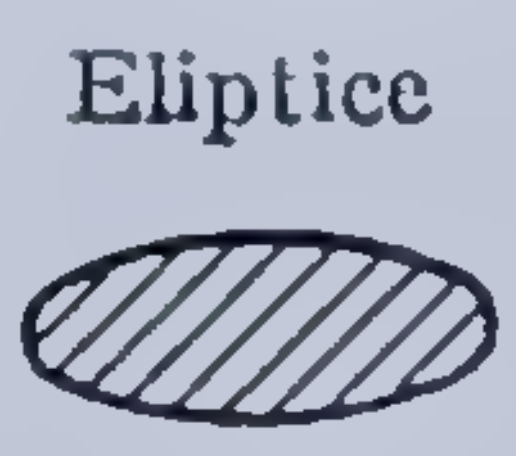
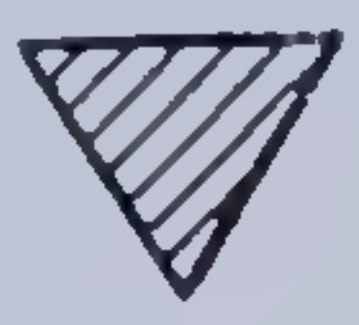
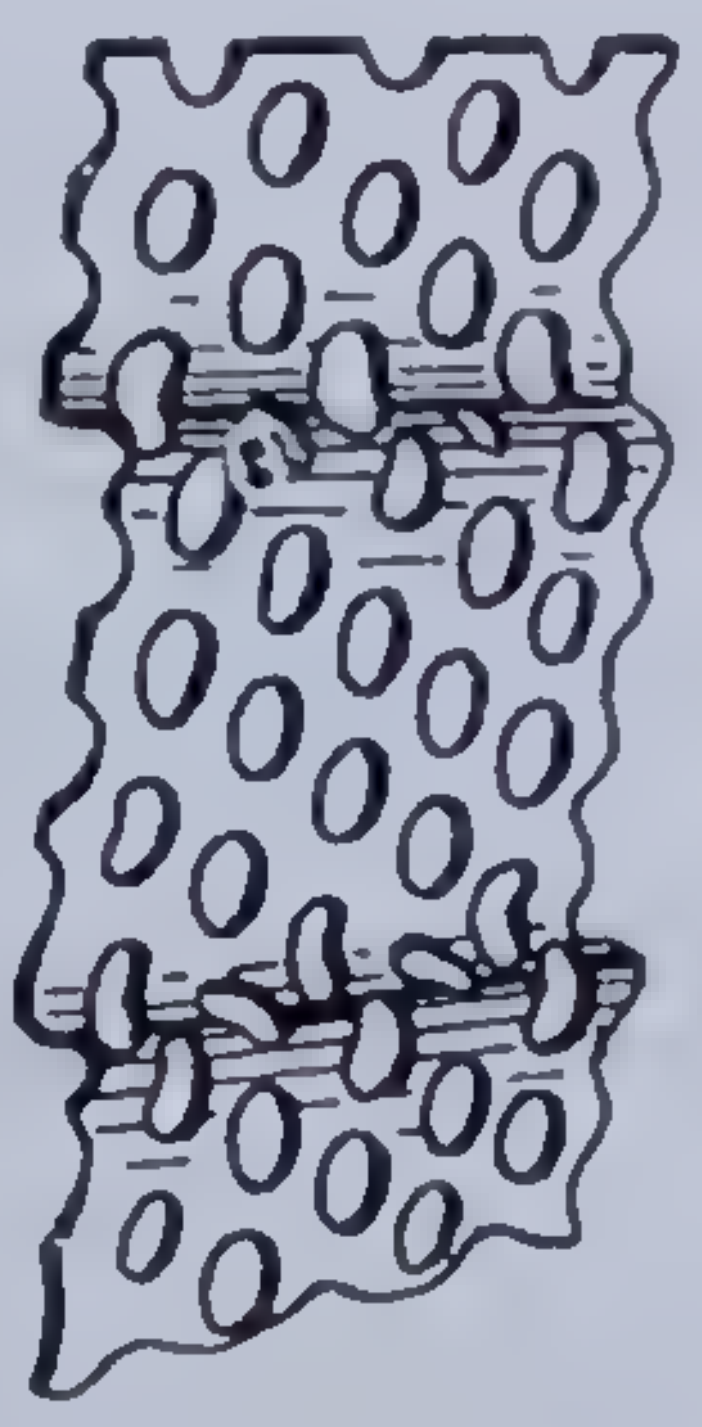
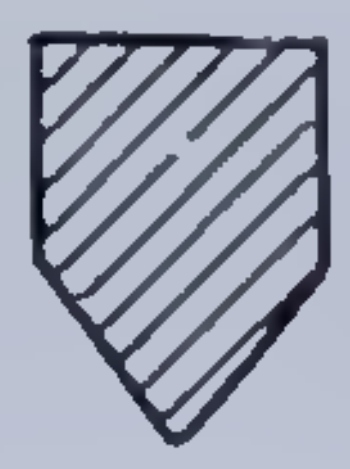
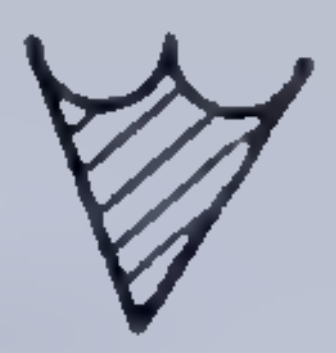
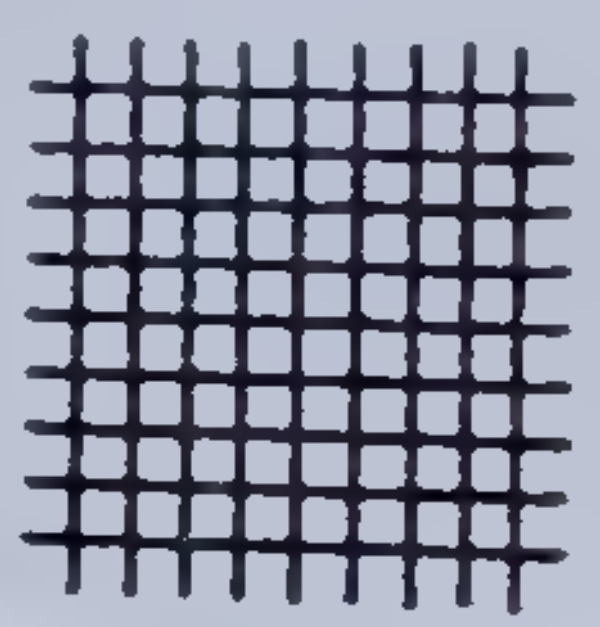
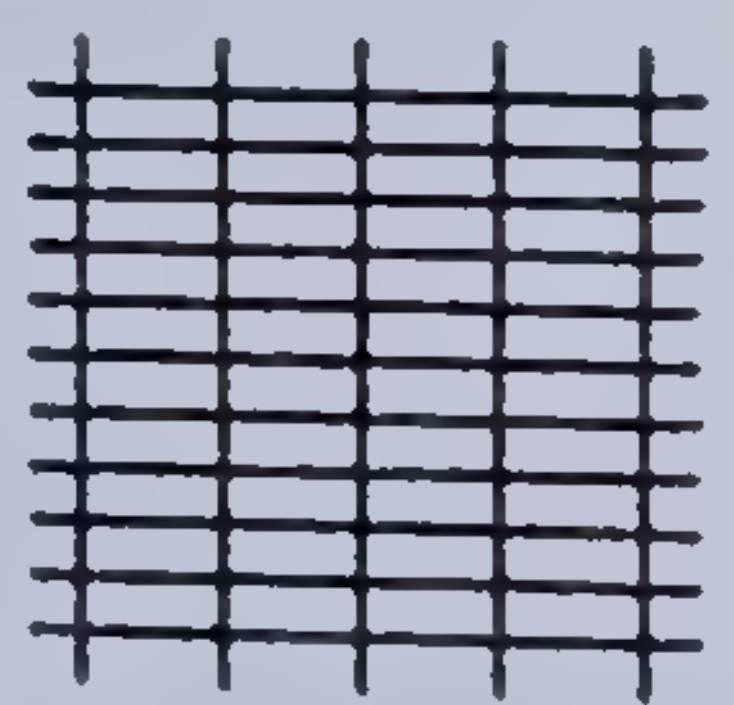
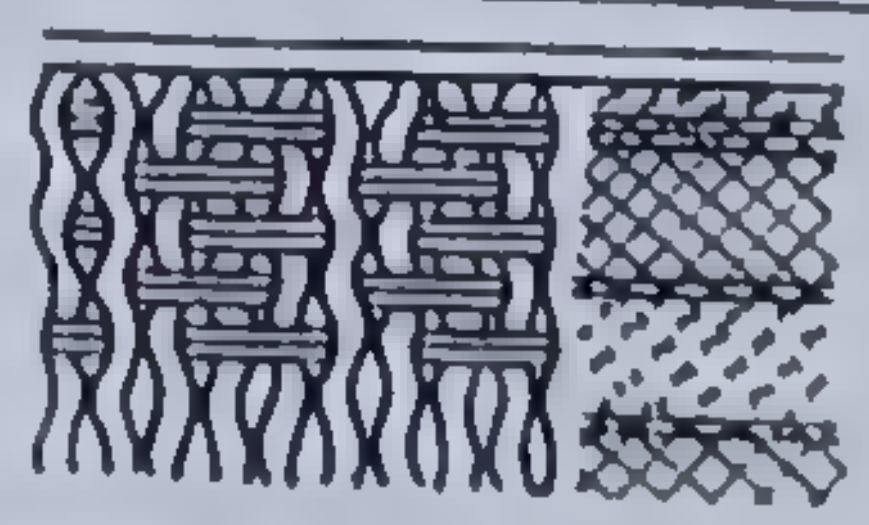
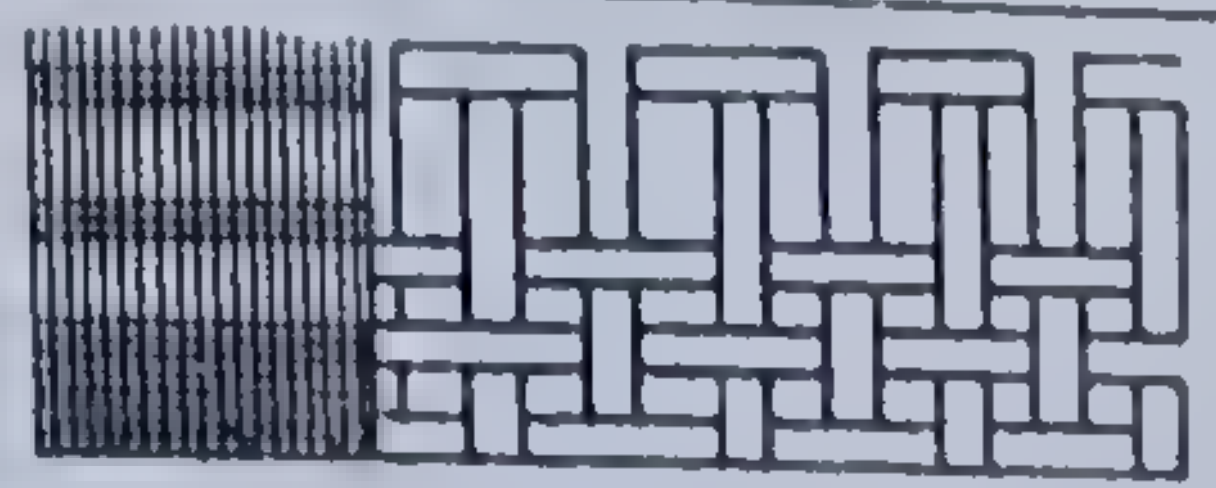
$$D_1 = \frac{\sum_{i=1}^{m} \frac{d_i + d_{i+1}}{2}\, n_i}{\sum_{i=1}^{m} n_i};\quad D_2 = \frac{1}{100}\sum_{i=1}^{m} \frac{d_i + d_{i+1}}{2}\cdot v_i;$$

$$D_3 = \frac{100}{\sum_{i=1}^{m} \frac{2}{d_i + d_{i+1}}\cdot v_i};\quad D_4 = \frac{100}{\sum_{i=1}^{m} \frac{\ln d_{i+1} - \ln d_i}{d_{i+1} - d_i}}$$

în care: $d_i$ şi $d_{i+1}$ sînt diametrul minim, respectiv maxim al unei clase; $v_i$ — greutatea unei clase (% din greutatea totală); $n_i$ — numărul de particule dintr-o clasă; $m$ — numărul claselor separate. Pentru a se obţine mai mult de două clase, se folosesc mai multe suprafeţe de cernere cu ochiuri de dimensiuni diferite. În cazul unei serii de ciururi clasarea se realizează fie începînd cu ciurul cu ochiurile cele mai mici şi trecînd apoi succesiv refuzurile pe ciurul cu ochiurile mai mari, fie începînd cu suprafaţa cu ochiurile cele mai mari trecînd succesiv trecerile pe suprafaţa cu ochiurile din ce

*Tabelul 1*

**Clasificarea suprafeţelor de ciuruire**

| Tip | | Aspect | | Avantaje | Dezavantaje |
|---|---|---|---|---|---|
| Table perforate* (plane sau ondulate în trepte) | Felul ochiurilor | Pătrate  | 1. Tablă perforată plană, ochiuri în şir  | — Robuste<br>— Durabile<br>— Suprafaţă netedă care nu opune rezistenţă la deplasarea materialului<br>— Dimensiunea maximă a ochiului 120 mm şi minimă 4—5 mm | — Suprafaţă liberă redusă<br>— Pericol de înfundare<br>— Ochiurile se decalibrează prin uzură<br>— Mărimea ochiurilor trebuie să fie mai mare decît dimensiunea dorită de clasare<br>— Nu sînt utilizabile pentru cărbuni umezi de granulaţie mică |
| | | Dreptunghiulare  | | | |
| | | Rotunde  | 2. Tablă perforată plană, ochiuri în zigzag  | | |
| | | Eliptice  | | | |
| | | Pană  | 3. Tablă perforată în trepte  | | |
| | | Pană cu cap dreptunghiular  | | | |
| | | Pană cu cap concav  | | | |
| | Împletituri de sîrmă** | Împletitură din sîrmă presată cu ochiuri pătrate |  | — Suprafaţa liberă mult mai mare decît în cazul tablelor perforate | — Sînt mai puţin rezistente, se rup cu atît mai uşor cu cît au ochiurile mai mici |
| | | Împletitură cu ochiuri dreptunghiulare |  | | |
| | | Împletitură harfă cu fire ondulate |  | — Se pot fabrica cu o mare varietate a dimensiunilor ochiului de la 12 la 0,04 mm | |
| | | Împletitură harfă cu fire drepte |  | | |

---

* Se confecţionează din table de oţel.

** Ţesături de sîrmă de oţel bronz fosforos etc.

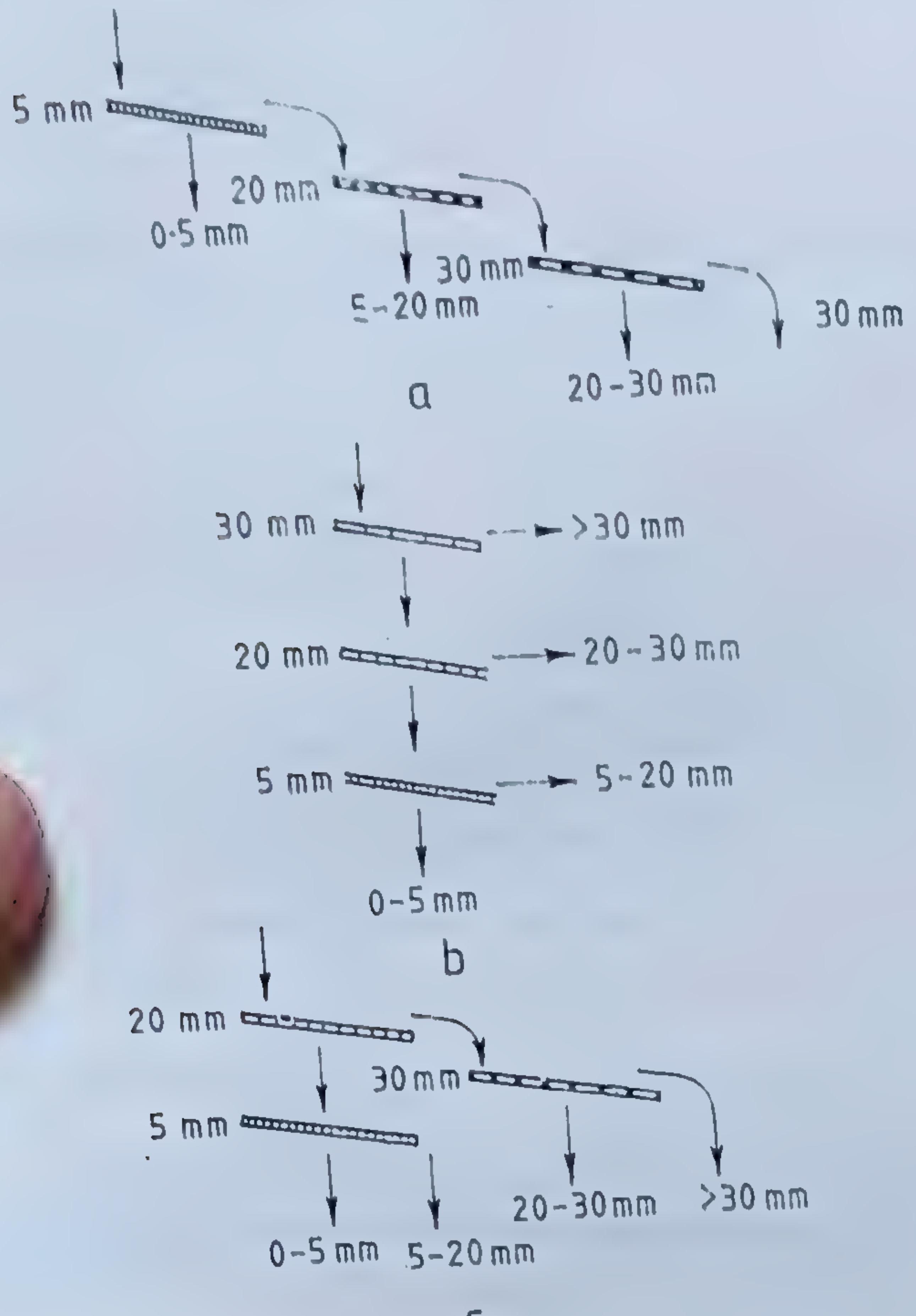


Fig. 4. Metode de clasare volumetrică:
*a* — clasare prin trecere; *b* — clasare prin refuz; *c* — clasare mixtă.

în ce mai mici. În primul caz ochiurile formează clase definitive, iar metoda este numită *clasare prin trecere*, în al doilea caz refuzurile succesive formează clasele finale, iar metoda este numită *clasare prin refuz* (fig. 4). O mare importanţă în procesul de clasare o are cunoaşterea compoziţiei granulometrice. Compoziţia granulometrică se determină prin analize granulometrice care se execută în laborator, de cele mai multe ori prin cernere cu ajutorul unor site standard. Rezultatele analizelor granulometrice se reprezintă grafic cu ajutorul curbelor granulometrice. Cele mai utilizate curbe granulometrice sînt:

— curba granulometrică simplă; în diagramă se reprezintă în abscisă dimensiunile, iar în ordonată procentul de refuz corespunzător unei anumite dimensiuni (fig. 5, *a*, linia punctată);

— curba granulometrică cumulativă; în diagramă se reprezintă în abscisă dimensiunile, iar în ordonată procentul cumulat de refuz (sau trecere) corespunzător diferitelor dimensiuni (fig. 5, *a*, linia plină);

— curba granulometrică simplă logaritmică a cărei reprezentare este similară cu aceea a curbei simple, deosebindu-se de aceasta prin faptul că în diagramă în abscisă se trece logaritmul dimensiunii (fig. 5, *b*).

— curba granulometrică de repartiţie (fig. 5, *c*); în diagramă se reprezintă în abscisă dimensiunile, iar în ordonată valorile y:

$$h_i = y_i = \frac{T_i}{D_{i+1} - D_i}$$

în care: $T_i$ este procentul de material care trece prin sita $D_{i+1}$ şi rămîne pe sita $D_i$. Pentru trasare se construiesc dreptunghiurile cu baza $D_{i+1} - D_i$ şi înălţimea $y_i$. Suprafaţa fiecărui dreptunghi este egală cu greutatea de material din clasa respectivă exprimată în procente. Între curba de repartiţie şi curba granulometrică cumulată există o legătură analitică. Dacă se notează cu d$T$ cantităţile elementare de trecere care se obţin printr-o ciuruire ipotetică într-un interval de dimensiune infinit mică d$D$, curba de repartiţie este dată de relaţia:

$$y = -\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}D}$$

care poate fi considerată curba de distribuţie diferenţială (de frecvenţă). Aspectul acestei curbe este prezentat în fig. 6, *a*. Dacă se integrează relaţia între limitele 0 şi $D$, se obţine cantitatea de trecere cumulată:

$$T = \int_0^D y \, \mathrm{d}D$$

Această funcţie este reprezentată în fig. 6, *b*. Astfel curba granulometrică cumulativă este reprezentarea grafică a unei funcţii integrale de distribuţie (de repartiţie). Ordonata curbei $T$ într-un punct de abscisă $D$ corespunde însumării procentelor de material cu dimensiuni mai mici decît $D$, fiind deci egală cu suprafaţa de sub curba $y$. Invers funcţia $y$ este diferenţiala funcţiei $T$. Între funcţia cumulativă a

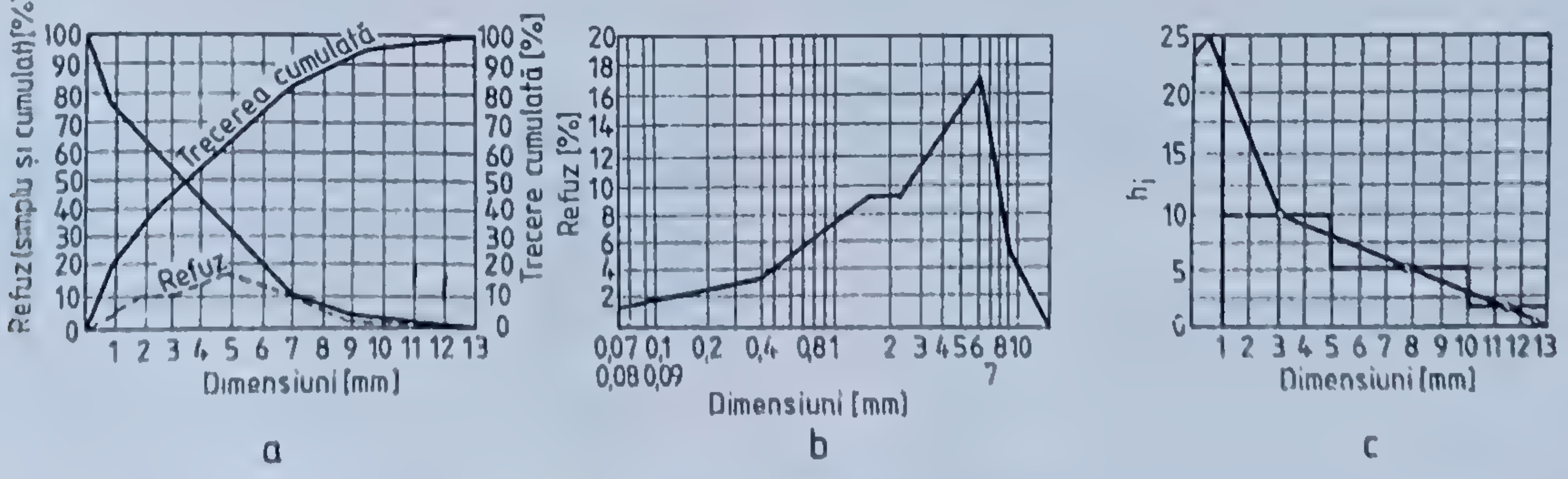


Fig. 5. Curbe granulometrice:
*a* — curbe granulometrice simple şi cumulate; *b* — curbă granulometrică simplă logaritmică; *c* — curbă de repartiţie.

refuzurilor şi cea a trecerilor există relaţia:

$$R = 1 - T = 1 - \int_{0}^{D} y\,\mathrm{d}D$$

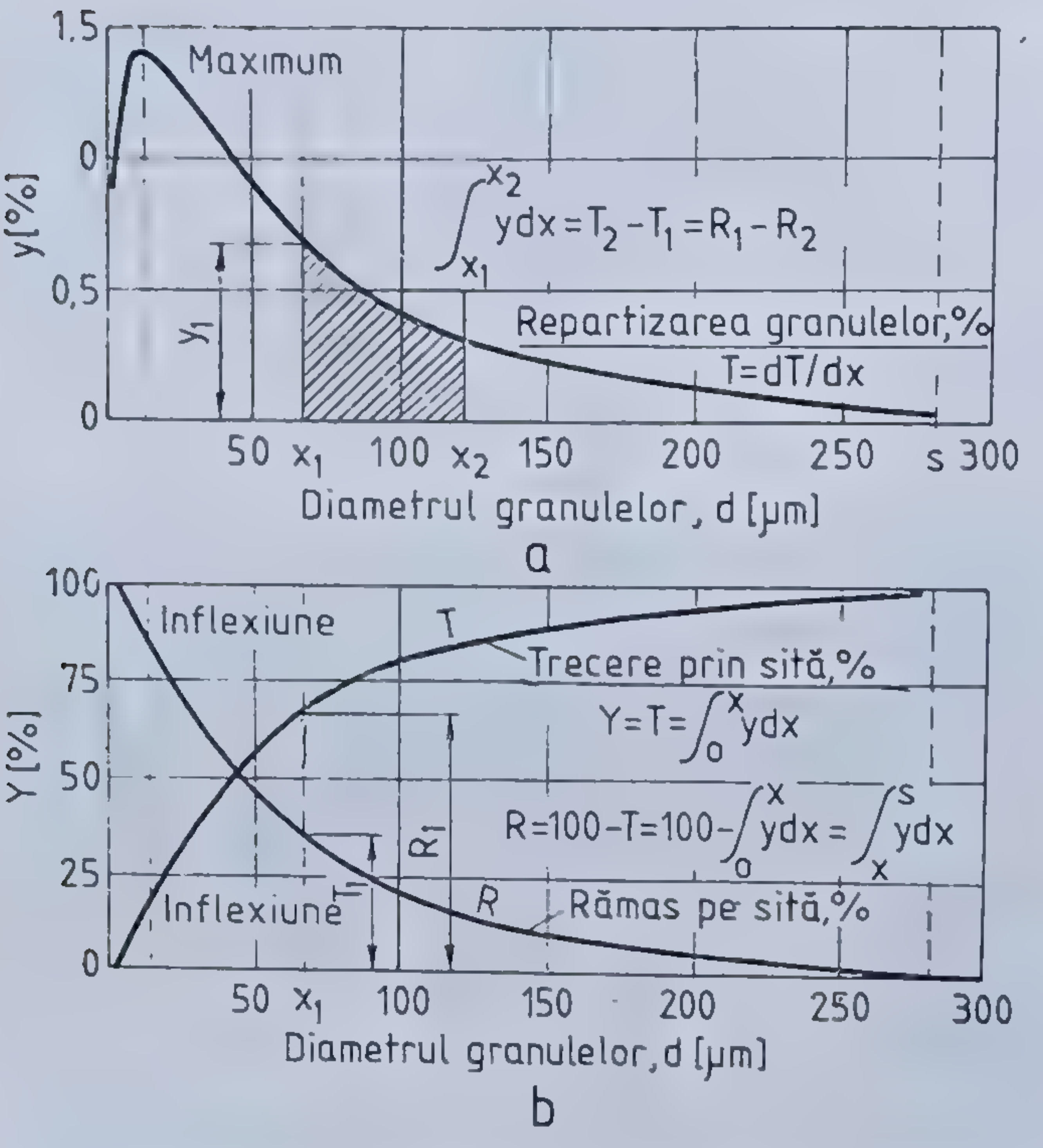


Fig. 6. Curbele de repartiţie granulometrice diferenţială (*a*) şi integrală (*b*).

Teoretic este posibil să se treacă de la curba de repartiţie cumulativă la cea de repartiţie diferenţială şi invers, prin integrare şi diferenţiere grafică. Pentru aceasta este necesar să se cunoască foarte precis curba de plecare, ceea ce în practică necesită un număr mare de date experimentale. Factorii care influenţează ciuruirea pot fi grupaţi în factori care depind de caracteristicile fizice ale materialului şi factori care depind de condiţiile de lucru. În fig. 7 sînt prezentaţi schematic principalii factori care influenţează clasarea. Probabilitatea teoretică ca o particulă sferică de cărbune de diametrul *d*, să treacă printr-o sită cu ochiuri de formă pătratică din sîrmă cu diametrul *b* şi cu latura ochiului *D* se poate calcula cu relaţia:

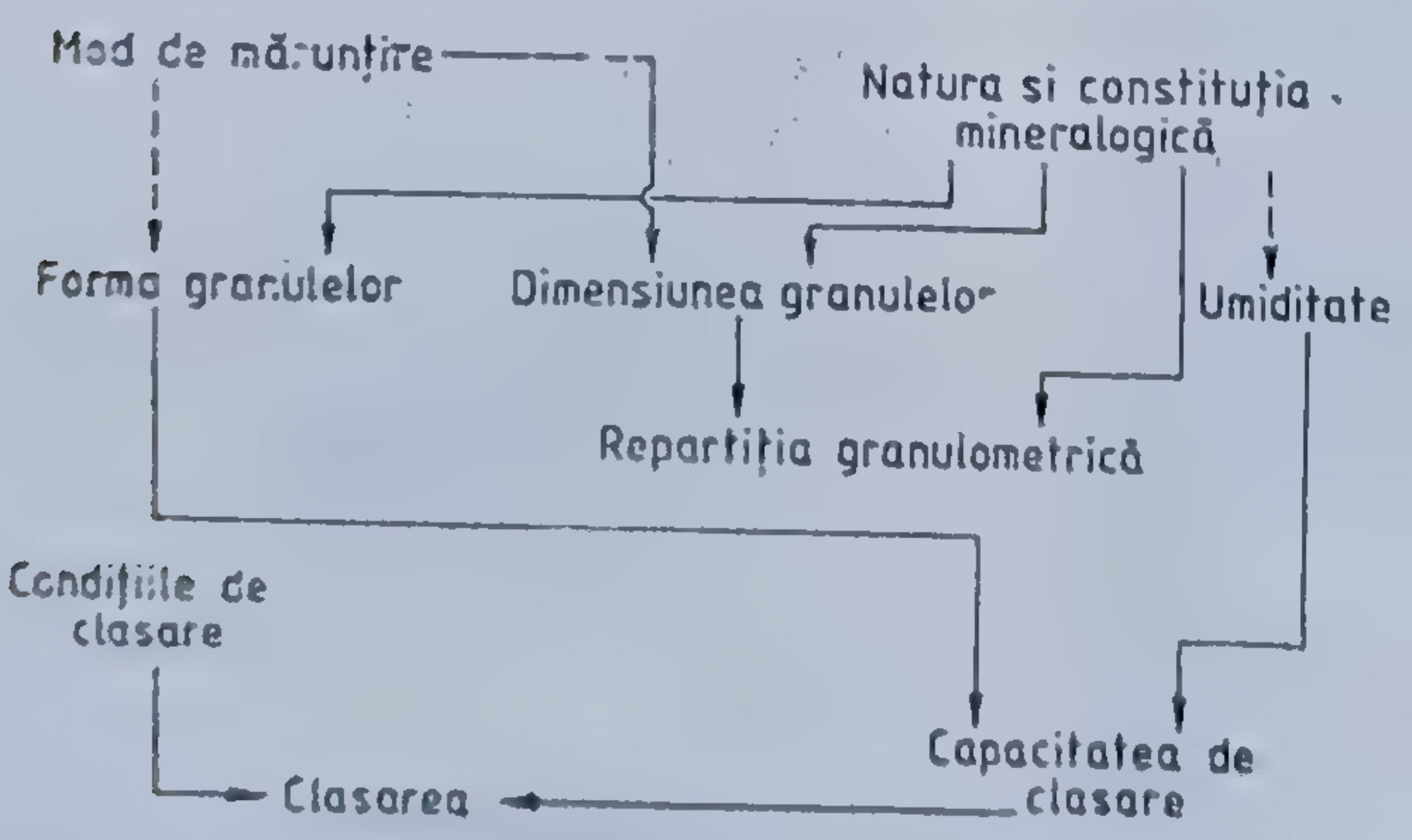


Fig. 7. Principalii factori care influenţează clasarea.

$$k = \frac{(D-d)^2}{(D+b)^2} = \frac{\left(1 - \dfrac{d}{D}\right)^2}{\left(1 + \dfrac{b}{D}\right)^2}$$

Valorile lui *k* pentru diverse valori $\frac{b}{D}$ ce caracterizează sita sînt prezentate în fig. 8. Cu cît raportul dintre diametrul particulei *d* şi grosimea sîrmei *b* va fi mai mic în raport cu latura ochiului *D*, cu atît mai mare va fi probabilitatea de a trece particula prin sită. Viteza relativă a materialului faţă de sită este, de asemenea, limitată deoarece peste o anumită viteză particulele pleacă de pe sită. Viteza limită se poate calcula cu relaţia:

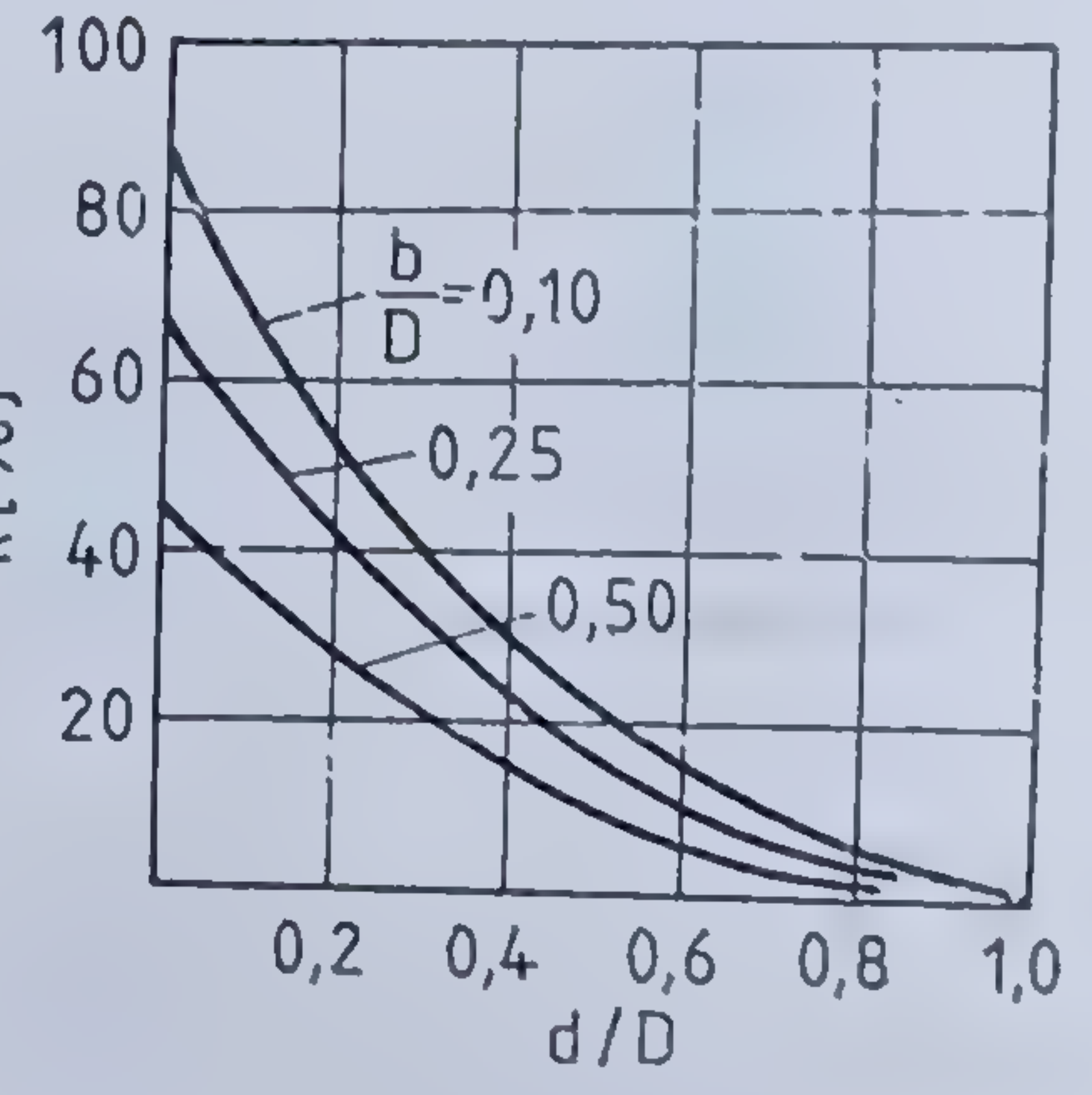


Fig. 8. Variaţia lui *k* funcţie de *d*/*D* şi *b*/*D*.

$$v_{lim} = \left(D - \frac{d}{2}\right)\sqrt{\frac{g}{d}}$$

Datorită ciocnirilor sale cu muchia ochiului, particula va trece prin gaură chiar la o viteză mai mare decît viteza limită, şi anume:

$$v_{max} = 1{,}47\ v_{lim}$$

Din relaţiile anterioare rezultă că, cu cît particula este mai mică, cu atît viteza maximă admisibilă este mai mică. Clasarea este cu atît mai eficientă cu cît cantitatea de cernut va fi mai aproape de cantitatea reală de particule mai mici decît ochiurile sitei. Rezultatul calitativ al operaţiei de clasare se poate aprecia cu ajutorul randamentului care poate fi calculat ca la orice operaţie de preparare, prin raportul dintre cantitatea de cernut şi cantitatea totală de particule mai mici decît ochiurile sitei existentă în material,

$$\eta = \frac{G_{teoretic}}{G} \times 100$$

În practică datorită faptului că produsul trecut prin fiecare sită este greu de cîntărit şi pentru a se evita mai multe cîntăriri şi analize de site se recurge la determinarea randamentului pe baza datelor obținute prin simple analize de site. Se notează: $A$ — cantitatea de material alimentat (t/h); $B$ — produsul din refuz (t/h); $a$, $b$, $c$ — conținuturile de material mărunt, cu dimensiunile egale cu diametrul ochiurilor ciurului, %; $d$ — diametrul sau latura ochiurilor ciurului, mm.

$$Aa = Bb + Cc \xrightarrow{A=B+C} A(a-b) = C\ -(c-b)$$

$$v = \frac{C}{A} \times 100 = \frac{a-b}{c-b} \times 100 \text{ (extracția în greutate)}$$

Dacă $c = 100$ %, rezultă $C = \dfrac{A(a-b)}{100-b} \times 100\,\%$

Randamentul de clasare:

$$\eta = \frac{100 \times C}{A \times a} \times 100 \quad \text{sau} \quad \eta = \frac{100\,(a-b)}{a\,(100-b)} \times 100\,\%$$

Clasificarea cea mai utilizată a utilajelor de clasare este aceea care ține cont de caracterul mișcării ca parametru de bază. După această clasificare aparatele se împart în:

a) grătare
  - — fixe, înclinate sau orizontale;
  - — mobile, înclinate sau orizontale;

b) ciururi
  - — cu suprafața de clasare cilindrică sau tronconică;
  - — cu suprafața de clasare plană: fixe, oscilante, vibrante și semivibrante.

Clasificarea grătarelor și ciururilor utilizate în clasarea volumetrică a cărbunilor este prezentată în tabelele 2 și 3. În fig. 9, 10 și 11 sînt prezentate cîteva tipuri de utilaje utilizate în operația de clasare. În țara noastră clasarea volumetrică este aplicată atît huilelor, cît și lignițiilor. În cazul lignitului celelalte metode de preparare se pot aplica de la caz la caz cu o mai mică sau mai mare eficiență. Din această cauză clasării volumetrice îi revine rolul principal în ceea ce privește separarea unor sorturi cu conținuturi diferite de steril. Din analiza tehnico-economică a clasării lignitului rezultă că, cu cît diferențele existente în calitatea sorturilor granulometrice rezultate sînt mai mari, cu atît concentrarea masei combustibile în materialul clasat este mai bună. În cazul huilelor clasarea volumetrică se face fie ca operație preliminară de spălare, fie ca operație finală de obținere a diferitelor sorturi de cărbuni.

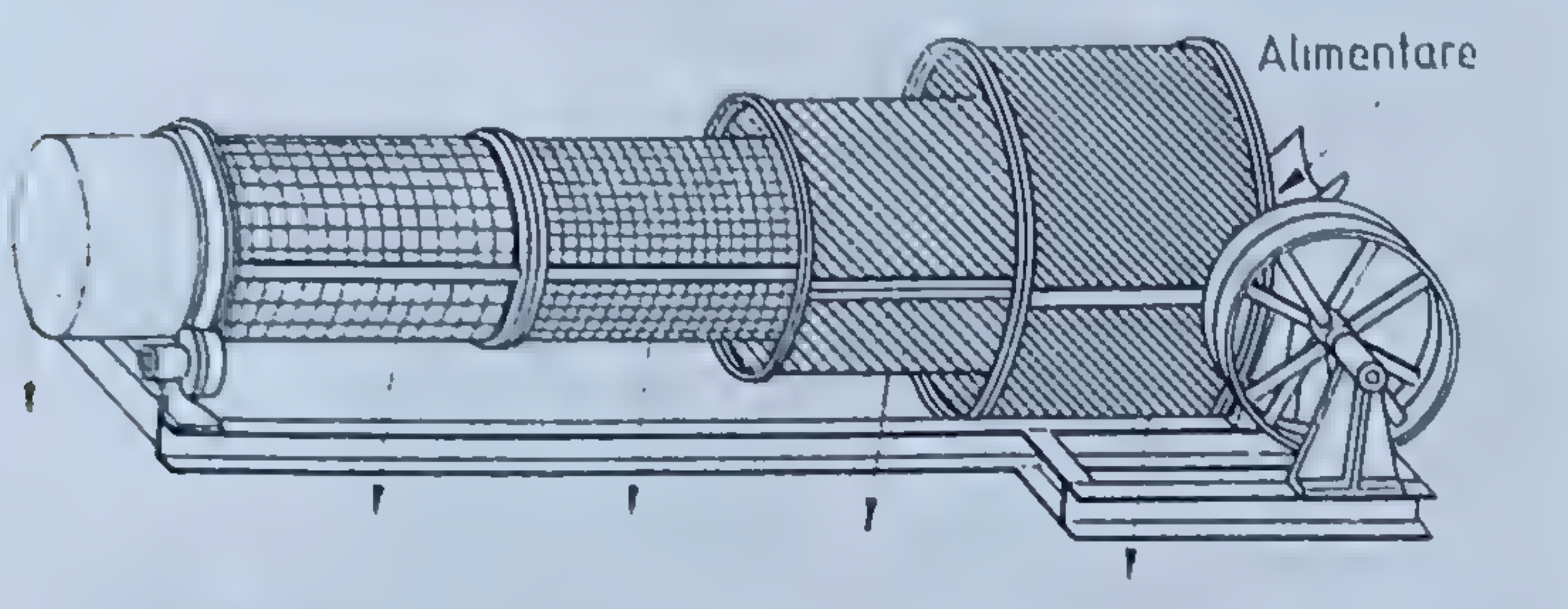


Fig. 9. Ciur rotativ cilindric fără ax central.

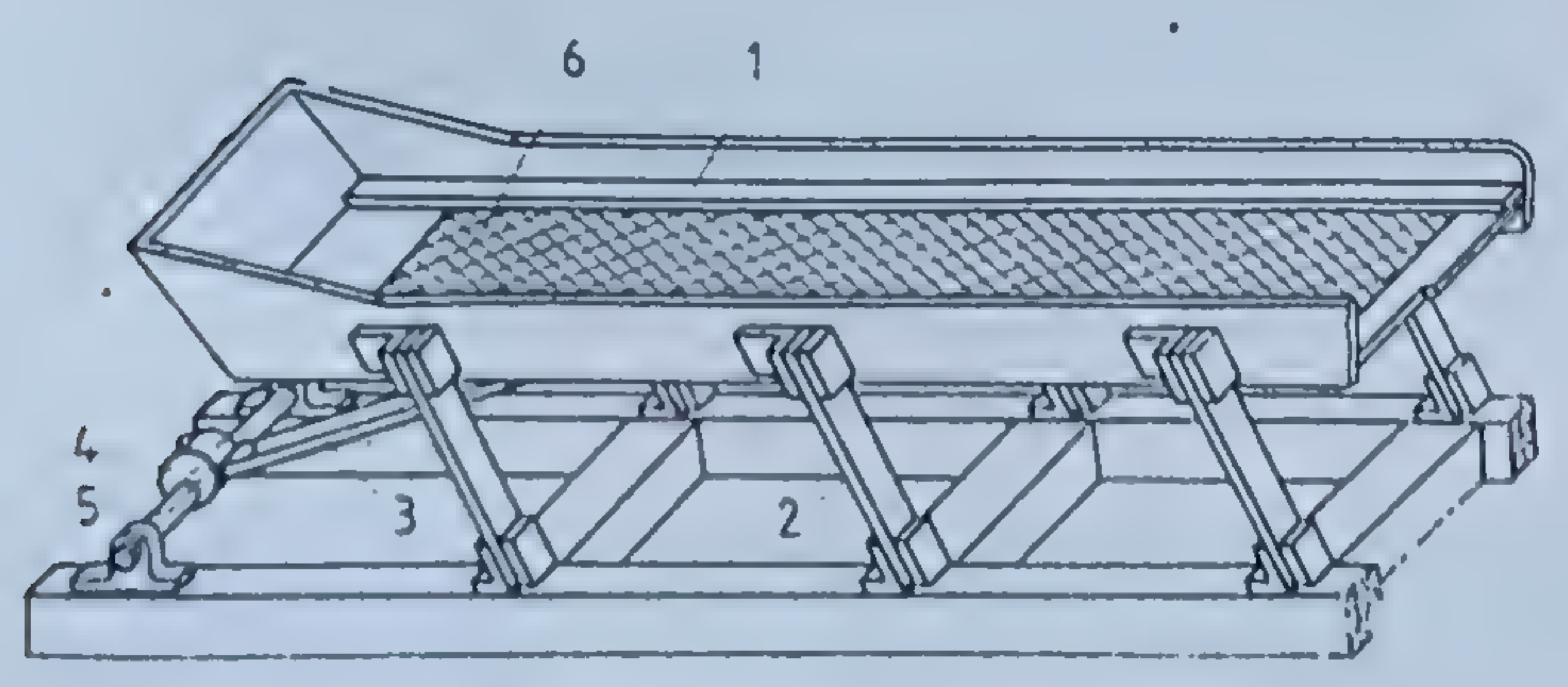


Fig. 10. Ciur oscilant:
1 — ramă dreptunghiulară; 2 — picioare elastice; 3 — biele; 4 — excentric; 5 — ax; 6 — ochiurile ciurului.

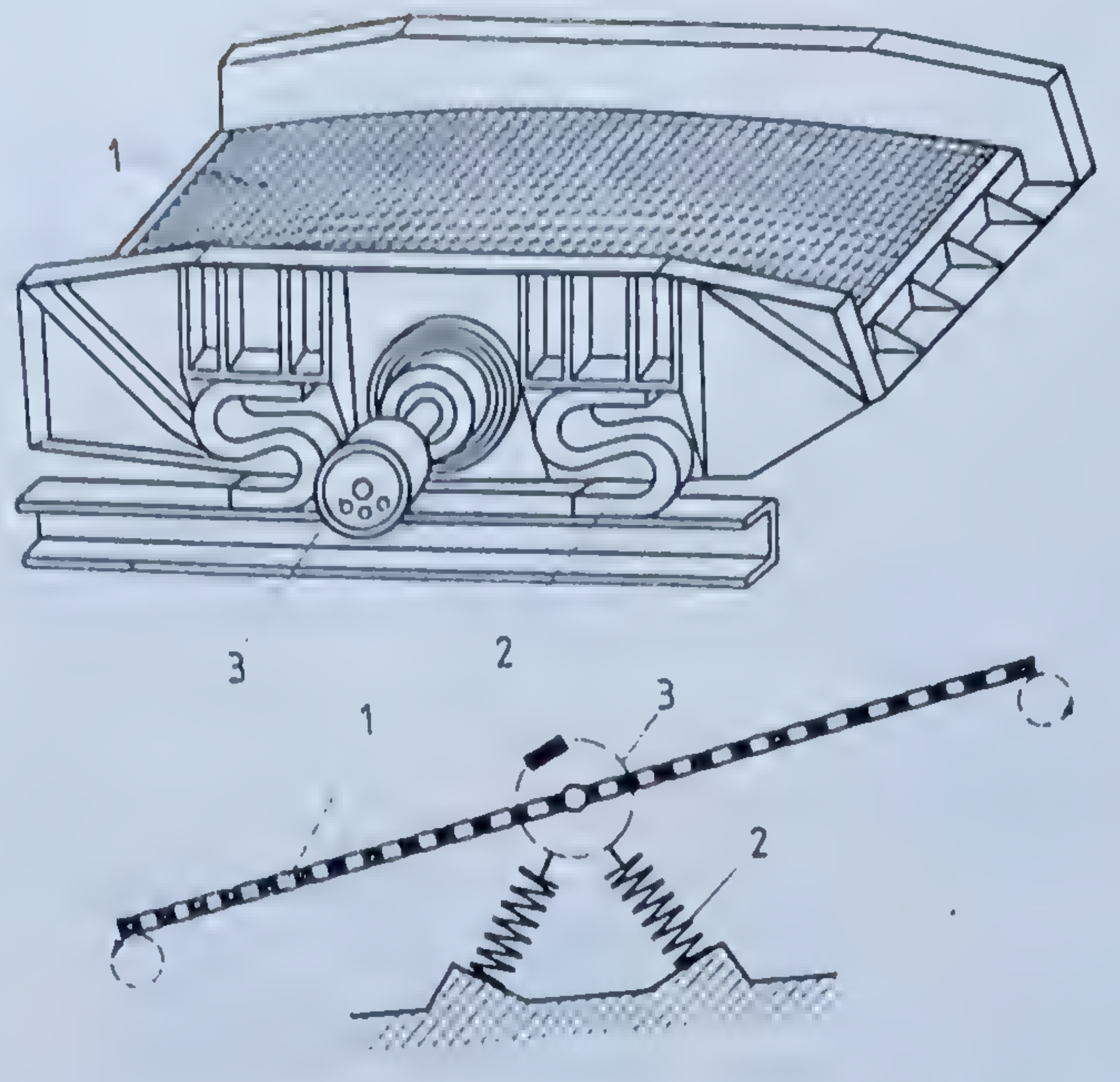


Fig. 11. Ciur vibrant cu greutate excentrică:
1 — suprafață de ciuruire; 2 — arc; 3 — roată cu greutate neechilibrată.

*METODE GRAVITAȚIONALE DE PREPARARE A CĂRBUNILOR.* Procedeele gravitaționale constau în separarea diverșilor componenți conținuți într-o substanță minerală polidispersă pe baza diferenței dintre vitezele limită de cădere ale diverselor granule componente în fluide. Funcție de scopul urmărit se pot deosebi: metode gravitaționale de clasare și metode gravitaționale de concentrare. Funcție de fluidul folosit pentru separare aceste procedee se pot clasifica în: metode de clasare și concentrare hidrogravitațională cînd se utilizează ca fluid apa; metode de clasare și de concentrare pneumatică cînd fluidul este aerul sau un alt gaz; metode de concentrare în medii dense, cînd se folosesc pentru separarea substanțelor utile lichide dense omogene sau suspensii grele. Din punctul de vedere al modului de realizare a separării se pot deosebi metode de separare în fluide staționare și în fluide în mișcare. Cea mai generală formulă a vitezei limită de cădere într-un lichid staționar este:

$$v_0 = \frac{\pi}{6\psi}\, gD \left(\frac{\delta-\rho}{\rho}\right)$$

în care: $\psi = \dfrac{Re}{D^2 v_0^2 \rho}$ este coeficientul de rezistență a fluidului care depinde de criteriul Reynolds. În cazul căderii unui număr mare de granule într-un spațiu limitat, granulele se

*Tabelul 2*

**Clasificarea grătarelor utilizate în clasarea volumetrică a cărbunilor**

| Tipul | | Construcţia | Capacitate de producţie t/m²h | Avantaje | Dezavantaje |
|---|---|---|---|---|---|
| Grătare fixe | | — Bare metalice din profile de oţel aşezate paralel pe bare transversale<br>— Înclinare 0—45° | 20—25 | — Construcţia simplă<br>— Rezistenţă la uzură<br>— Nu consumă energie | — Randament de clasare redus<br>— Bucăţile plate trec printre bare<br>— Înălţime mare de construcţie<br>— Se înfundă des |
| Grătare mobile | Cu bare longitudinale mobile | — Barele longitudinale sint rigidizate transversal, alternativ, încît formează două sisteme rigide care se pot mişca însă unul faţă de celălalt (o bară face parte dintr-un sistem, iar cealaltă bară din celălalt sistem)<br>— Sistemele sînt legate de arbori care imprimă o mişcare a unuia faţă de celălalt<br>— Înclinare 10—12° | 25—30 | — Funcţionare liniştită<br>— Nu degradează granulometric cărbunele (nu sfarmă)<br>— Consum mic de energie<br>— Rezistenţă la uzură | — Au organe în mişcare care necesită întreţinere<br>— Sînt mai puţin robuste ca grătarele fixe |
| | Cu bare transversale mobile | — Barele transversale au forme speciale, adică prezintă din loc în loc escrescenţe, came<br>— Barele sînt montate astfel încît camele se întrepătrund, lăsînd între ele ochiuri de mărimea dorită<br>— Nervurile alăturate fac un unghi de 45°<br>— Barele transversale se rotesc în jurul lor, fiind puse în mişcare de un motor, printr-un sistem de angrenaje<br>— Înclinare 5° | 20—30 | — Clasare bună<br>— Consum redus de energie<br>— Funcţionare fără trepidaţie<br>— Întreţinere redusă | — Ungere greoaie<br>— Construcţie complicată<br>— Bucăţile ale căror dimensiuni se apropie de distanţa dintre bare rămîn pe loc pînă se tocesc şi pot trece |
| | Cu lanţuri mobile | — 2 sisteme de bare prinse la capăt prin lanţuri fără sfîrşit, din care unul este mai lung şi are o săgeată mai mare şi altul este mai scurt<br>— La partea superioară, cele două sisteme se întrepătrund, iar la partea inferioară, se îndepărtează, spre a evita fixarea materialului clasat, între bare<br>- Măruntul trece prin bare, iar refuzul se elimină la capătul ciurului | 30—50 | — Funcţionare liniştită<br>— Clasare bună | — Bucăţile plate trec printre bare<br>— Lanţul se decalibrează<br>— Nu pot fi utilizate pentru materiale umede |

*Tabelul 3*

**Clasificarea ciururilor utilizate în clasarea volumetrică a cărbunilor**

| Tipul | | | | Mişcarea suprafeţei de clasare | Caracteristici | Avantaje | Dezavantaje |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Fixe | | | | Fixă | — | Se folosesc rar pentru ciuruirea (capacitate de producţie mică). Sînt utilizate pentru desecare | |
| Mobile | Rotative | | | — Suprafaţa de clasare aşezată pe un suport cilindric, tronconic sau prismatic se roteşte în jurul axei de simetrie interioare<br>— Alimentarea cu cărbune se face în interiorul suprafeţei de clasare. Ciuruitul se elimină în exterior | — Randament de clasare 60 %<br>— 200—300 kg/h pentru 1 m² suprafaţă de clasare şi 1 mm deschidere ochi<br>— Se construiesc pt. 20—30 t/h | Construcţie similară<br>Nu produc trepidaţii<br>Exploatare sigură | — Capacitate de ciuruire mică<br>— Clasare imperfectă<br>— Reparaţii greoaie<br>— Construcţii voluminoase |
| | Oscilante | Cu o singură ramă sprijinită pe suporţi elastici | | — Mişcare alternativă de du-te-vino (oscilantă) imprimată prin bielă sau printr-un excentric cu camă | — Randament de clasare $\eta$ =70—80 %<br>—300—500 oscilaţii/min<br>— Se construiesc pentru 20—250 t/h capacitate de ciuruire | Clasare bună<br>Construcţie robustă | — Înălţime de instalare mare (3—5 m)<br>— Sînt zgomotoase în exploatare |
| | | Cu două rame în cascadă sprijinite pe arcuri de frasin | | | | | |
| | | Suspendate | | | | | |
| | | Cu rezonanţă | | | | | |
| | Vibrante | Cu vibratoare mecanice | Cu ramă vibrantă | — Efectuează vibraţii liniare faţă de orizontală, datorită vibratoarelor mecanice | — Randament clasare = 90—98 %.<br>— 500—2000 vibraţii/min<br>— Amplitudine vibraţii 1,5—4 mm<br>— Înclinare pînă la 45°<br>— 2—8 t/h pt. 1 m² suprafaţă de clasare şi 1 mm deschidere ochi | Capacitate mare de ciuruire<br>Reglare uşoară<br>Necesită supraveghere | — Suprafaţă de ciuruire, nu vibrează uniform<br>— Sita se deteriorează repede la locul de acţionare |
| | | | Cu ramă fixă şi pînză vibrantă | | | | |
| | | Cu vibratoare electromagnetice | | — Vibraţiile suprafeţei de clasare se datoresc unor vibratoare electromagnetice | — 3 000 vibraţii/min.<br>— Se construiesc pt. 100—135 t/h capacitate ciuruire | Utilaje de mare productivitate | — Sita se deteriorează repede<br>— Este necesară o foarte bună întindere a sitei<br>— Construcţie complicată |

stînjenesc reciproc, astfel că viteza lor limită se reduce cu un coeficient $\theta = \sqrt{\sigma^n}$.

$$v_{0st} = (\sqrt{\sigma^n})\ v_0$$

în care $\sigma$ este raportul dintre spaţiile libere dintre granule şi întregul volum ocupat de suspensie, iar $n$ un coeficient cuprins între 5 şi 7. Dacă fluidul în care are loc separarea se deplasează, viteza limită de cădere absolută este dată de relaţia:

$$\vec{v}_{0a} = \vec{v}_0 + \vec{W}$$

în care: $\vec{v}_{0a}$ este viteza limită de cădere absolută; $\vec{v}_0$ — viteza limită a granulelor în lichid staţionar şi $\vec{W}$ — viteza fluidului. Cînd fluidul are o mişcare ascendentă (sens negativ), viteza absolută va fi:

$$\vec{v}_{0a} = \vec{v}_0 - \vec{W}$$

— cînd $v_0 > W$ — granula se deplasează în jos (sens pozitiv) cu o viteză absolută egală cu diferenţa $v_0 - W > 0$;
— cînd $v_0 < W$ — granula este antrenată în sus de fluid cu o viteză absolută $W - v_0 > 0$;
— cînd $v_0 = W$ — granula rămîne în suspensie, viteza sa absolută fiind egală cu zero.

Cînd curentul de fluid are o mişcare orizontală, viteza absolută este egală cu rezultanta:

$$v_{0\,a} = \sqrt{\vec{v}_0^{\,2} + \vec{W}^2}$$

direcţia faţă de orizontală fiind dată de raportul:

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{\vec{v}_0}{\vec{W}}$$

Dacă mişcarea granulelor în fluid se face prin tîrîre pe o suprafaţă plană, înclinată cu un unghi $\alpha$, viteza lor de deplasare este:

$$v_{0\,a} = W - v_0 \sqrt{\mu \cos\alpha - \sin\alpha}$$

în care: $\mu$ este coeficientul de frecare între granulă şi suprafaţa plană. La separarea centrifugală viteza de deplasare a granulelor într-un curent de fluid circular este dată de:

$$v_{0\,a} = v_0 \frac{f(r)}{g}$$

în care: $f(r)$ este acceleraţia centrifugă, iar $g$ — acceleraţia gravitaţională. Conform celor prezentate viteza limită de cădere a granulelor depinde atît de densitate, cît şi de dimensiuni. Dacă însă înainte de separare se face o clasare a materialului, clasele rezultate care au granule de dimensiuni apropiate vor avea viteze limită de cădere ce depind practic numai de densitate. Din studiul fig. 12, în care sînt reprezentate variaţiile vitezelor limită în funcţie de diametru, se constată că dacă se face o clasare volumetrică egală cu coeficientul de simptoticitate (pentru care vitezele limită sînt egale), toate granulele cu densităţi mari au viteza limită mai mare decît granulele cu densitate mică, astfel că separarea celor două specii minerale este posibilă (fig. 12, *b*). Dacă clasarea se face mai strîns decît coeficientul de simptoticitate (fig. 12, *c*), diferenţa dintre vitezele limită ale granulelor celor două specii minerale este mare şi separarea lor netă. Dacă clasarea este mai largă, atunci vitezele limită ale unora dintre particulele grele se vor suprapune peste cele ale unora dintre granulele uşoare (fig. 12, *d*) şi separarea nu se va putea face în condiţii bune. În cazul concentrării în medii dense separarea granulelor se bazează în special pe forţa portantă a lichidului. Deşi la prima vedere clasarea prealabilă în acest tip de concentrare nu ar juca nici un rol, totuşi, s-a dovedit experimental că, în cazul utilizării unor suspensii de densitate mare, separarea granulelor de aceeaşi densitate depinde esenţial de dimensiunea lor. Folosind relaţia:

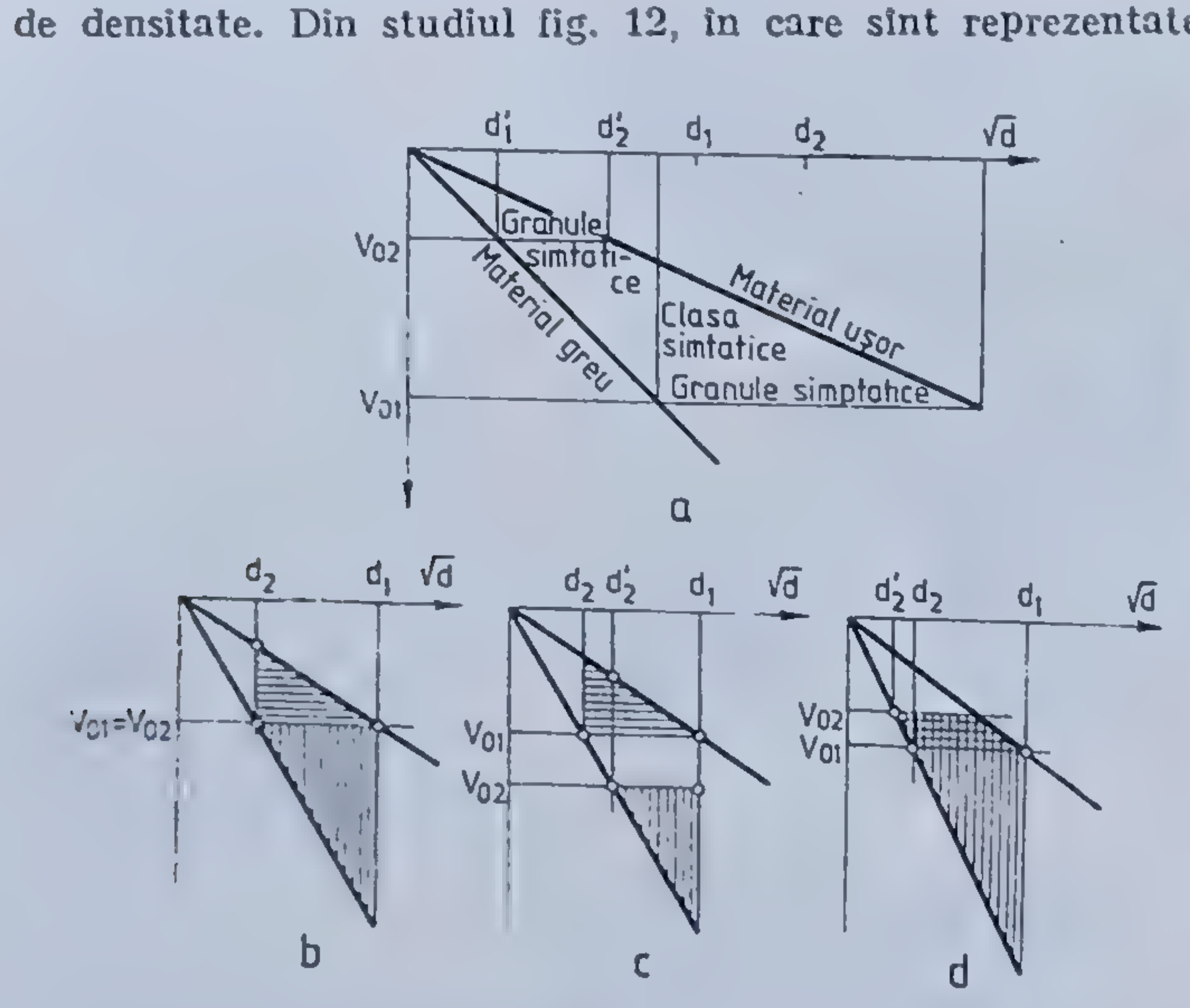


Fig. 12. Diagrama lui Cecioll.

$$P = \frac{d\Delta g}{6}, \quad \Delta = \delta - \rho$$

(în care: $P$ este tensiunea tangenţială limită; $d$ — dimensiunea granulelor; $\delta$ — densitatea granulelor; $\rho$ — densitatea suspensiei), se poate determina densitatea probabilă de separare a diferitelor clase granulometrice dintr-un material, pe baza tensiunii limite a suspensiei stabile din curbele de curgere ale acesteia.

**Concentrarea cărbunilor în curent de apă vertical alternativ (zeţaj).** În acest procedeu separarea cărbunelui de steril se realizează într-un curent de apă vertical alternativ ascendent şi descendent. Cercetările efectuate au arătat că în timpul zeţajului în patul de zeţaj au loc simultan două procese: stratificarea după densitate şi amestecul, ultimul proces determinînd contaminarea produselor. În procesul de zeţaj stratificarea se bazează pe studiul energiei potenţiale a sistemului de granule. Unele cercetări au arătat că prin stratificarea după densitate are loc o scădere a energiei potenţiale a sistemului, datorită coborîrii centrului de greutate al amestecului (fig. 13). Prin stratificare, fiecare granulă din amestec se ordonează în stratul căruia îi aparţine după energia sa potenţială. Dacă se consideră cazul în care materialul supus preparării este constituit doar din două specii minerale reprezentînd în volum $a$ % granule cu greutate specifică mică şi $b$ % granule cu greutate specifică mare, centrul de greutate al acestui amestec de granule se află la înălţimea:

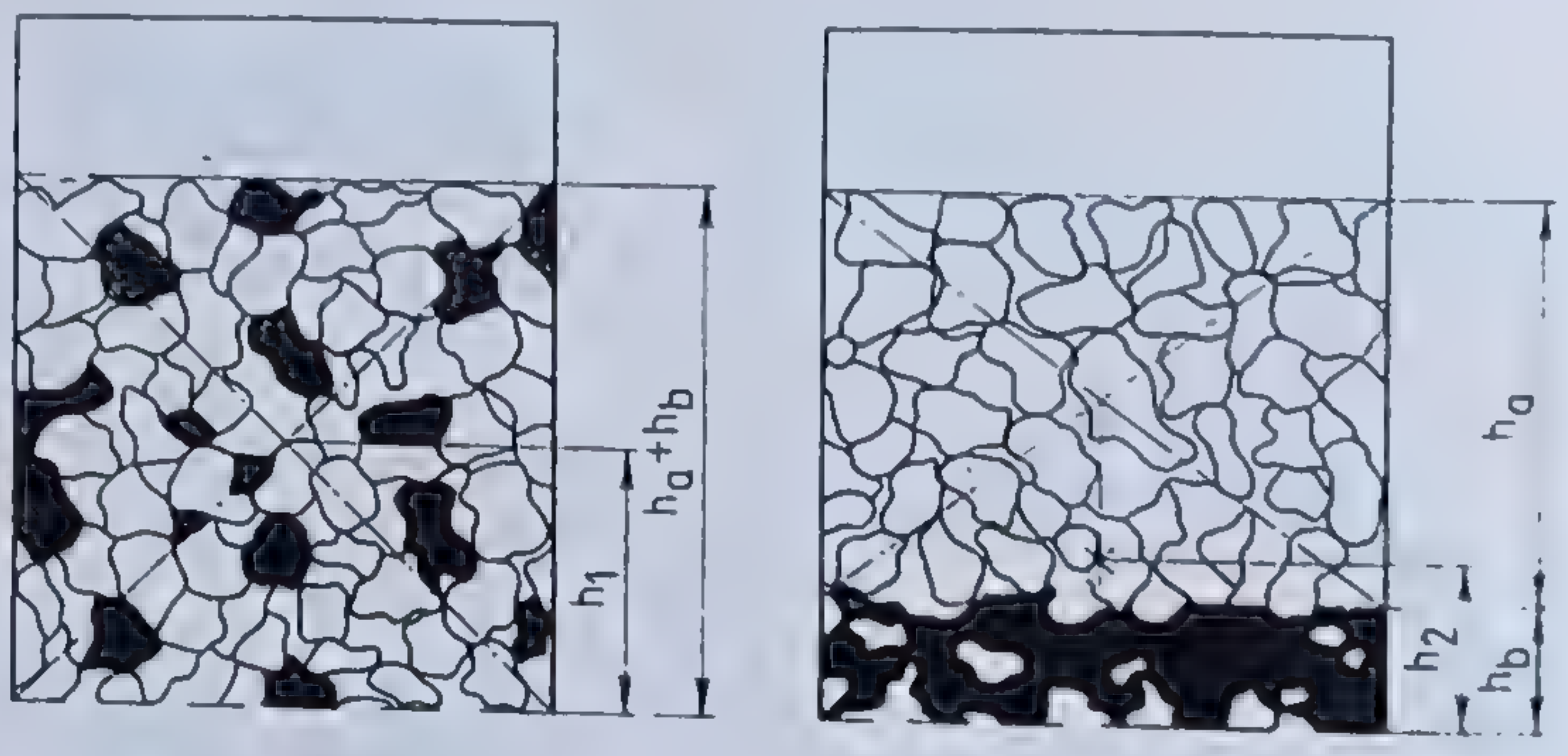


Fig. 13. Stratificarea după greutate specifică într-o maşină de zeţaj.

$$h_1 = \frac{h_a + h_b}{2}$$

$h_a + h_b$ reprezentînd înălţimea totală a stratului de granule. În cazul stratificării perfecte, centrul de greutate coboară cu înălţimea $(h_1 - h_2)$ dată de relaţia:

$$h_1 - h_2 = \frac{h_a \cdot h_b (\gamma_b - \gamma_a)}{2\,[h_a (\gamma_a - \delta) + h_b (\gamma_b - \delta)]}$$

în care: $\gamma_a$ şi $\gamma_b$ sînt greutăţile specifice ale celor două specii minerale, iar $\delta$ — greutatea specifică a fluidului. Coborîrea centrului de greutate prin stratificare $\Delta h$ (%) faţă de înălţimea la care se găsea iniţial ($h_1$) se calculează cu relaţia:

$$\Delta h = \frac{ab(\gamma_b - \gamma_a)}{a(\gamma_a - \delta) + b(\gamma_b - \delta)} \ (\%)$$

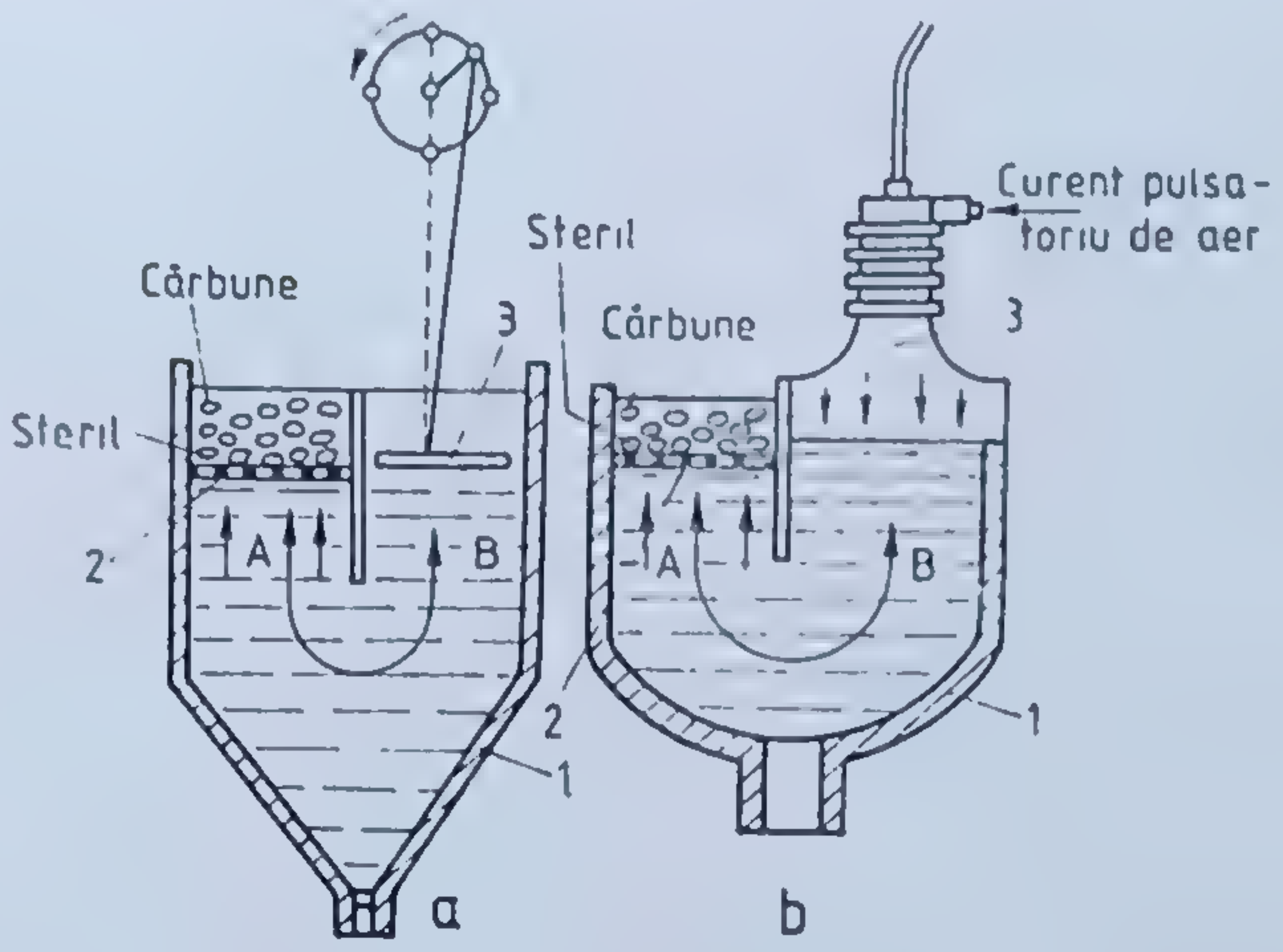


Fig. 15. Schema maşinii de zeţaj:
*1* — vas; *2* — sită fixă; *3* — piston.

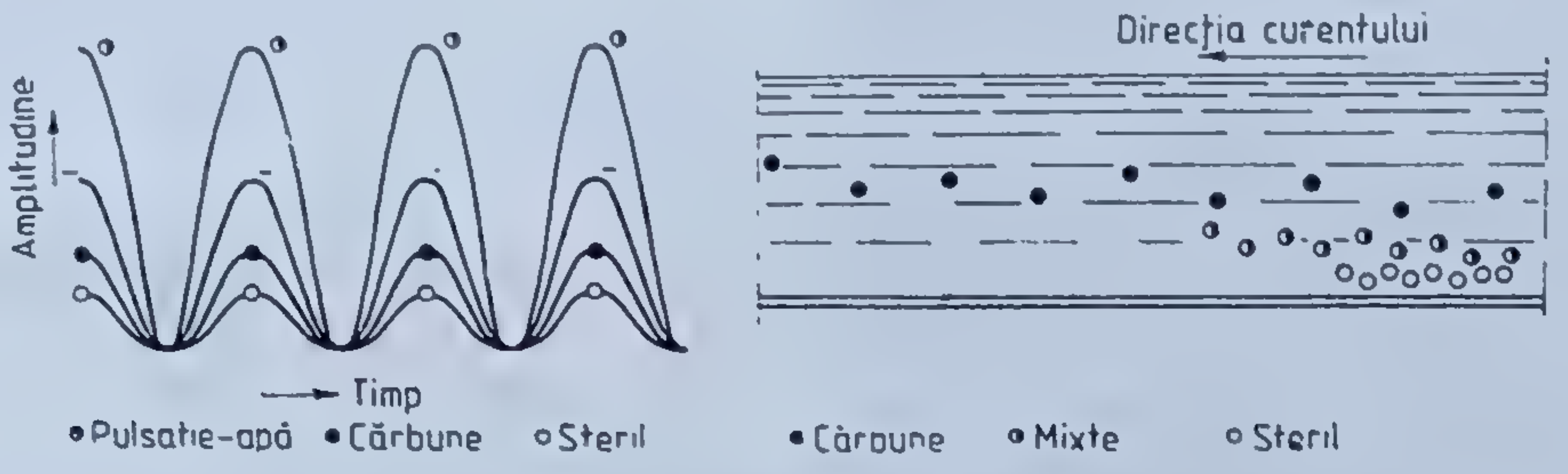


Fig. 14. Mişcarea pe verticală şi orizontală a granulelor în maşina de zeţaj.

Prezenţa unor specii minerale cu greutate specifică intermediară complică procesul, influenţînd negativ asupra eficienţei lui. Din punctul de vedere al dimensiunii materialului supus zeţajului, acest proces este mai eficient pentru granulaţii mari. În cazul cărbunilor zeţajul permite separarea atît a claselor granulometrice mari (80 mm), cît şi a claselor granulometrice mici (1—10 mm). Tratarea granulelor mărunte implică şi acţiunea altor forţe necesitînd o durată mai îndelungată şi o eficienţă mai scăzută. În general, însă, este necesară o prealabilă clasare granulometrică a materialului pentru ca alimentarea maşinilor să se facă cu cărbune cu granulaţii cît mai apropiate. Tratarea fără clasare prealabilă a cărbunelui brut este aplicabilă numai cărbunilor uşor preparabili, dar eficienţa este mai scăzută. Un rol însemnat în separarea prin zeţaj o are apa care îndeplineşte două funcţii importante: asigură afinarea amestecului de granule şi asigură transportul materialului stratificat pînă la punctele de evacuare. Mişcarea pe orizontală şi verticală a granulelor de material într-o maşină de zeţaj este prezentată schematic în fig. 14. Cărbunele brut, constituit dintr-un amestec de grăunţi de dimensiuni şi greutăţi specifice diferite, se stratifică sub acţiunea curentului pulsatoriu de apă funcţie de densitate. Granulele cu greutate mai mare tind să se stratifice datorită energiei lor potenţiale. Ele se separă din amestec şi se deplasează în sens descendent, în timp ce granulele cu greutate specifică mică se deplasează în sens invers spre partea superioară a patului de zeţaj. În final, patul de zeţaj este format din trei straturi: cărbune, concrescenţe şi steril. În interiorul fiecărui strat există însă tendinţa ca granulele mari să se aşeze la bază, iar cele fine la suprafaţă. Amestecarea straturilor poate fi îndepărtată prin alegerea corectă a numărului de pulsaţii şi de amplitudinea acestora, de grosimea stratului de material, reglarea debitului de apă şi alţi parametri. Un bac de zeţaj (fig. 15) este compus dintr-o cutie din lemn, tablă de beton împărţită în două compartimente, printr-un perete vertical care nu ajunge pînă jos. Ansamblul este umplut cu apă care alimentează cele două compartimente pe la partea inferioară, sub peretele vertical. Într-unul din compartimente, sub nivelul apei, este plasată o sită care se alimentează cu cărbunii ce urmează să fie spălaţi. În al doilea compartiment se produce o mişcare pulsatorie a apei, cu ajutorul unui piston cu excentric sau cu aer comprimat. Maşinile de zeţaj se construiesc într-un număr mare de tipuri, funcţie de granulaţia şi calitatea materialului brut. În fig. 16 este prezentată o maşină de zeţaj clasică cu acţionare pneumatică. Pentru separarea eficientă a cărbunilor prin zeţaj se impun o serie de condiţii, şi anume: analizele granulometrică şi densimetrică a cărbunelui brut periodic pentru cunoaşterea limitelor de variaţie şi tendinţei de modificare a acestor caracteristici, caracteristicile sterilului, conţinutul de sub- şi supragranulaţie, capacitatea specifică realizabilă de maşina de zeţaj. Avînd în vedere că produsele se separă în maşina de zeţaj după diferenţa de densitate, precizia de separare este influenţată de compoziţia densimetrică a cărbunelui alimentat. Este important să se cunoască dacă granulele de steril au formă plată sau aciculară, aceasta avînd influenţă negativă asupra selectivităţii de separare. Maşina de zeţaj nu este foarte sensibilă faţă de alimentare cu limite granulometrice largi, important este însă conţinutul de sub- şi supragranulaţie. Totuşi, atunci cînd granulaţiile variază în limite largi nu se pot asigura produse de calitate constantă. Pentru fiecare tip de maşină de zeţaj se pot trasa curbe caracteristice de capacitate. O maşină de zeţaj supraîncărcată nu poate asigura indicatorii tehnologici proiectaţi. Capacitatea de tratare se referă atît la lungimea, cît şi la lăţimea şi suprafaţa compartimentului de lucru. Debitul de alimentare trebuie menţinut cît mai constant şi uniform distribuit pe toată lăţimea maşinii. Pentru dimensionarea şi exploatarea corectă a maşinilor de zeţaj este bine să se cunoască: corelaţia dintre imperfecţiunea realizată de maşina de zeţaj şi încărcarea specifică; corelaţia dintre imperfecţiunea maşinii şi capacitatea specifică de evacuare a produselor grele. Capacităţile specifice ale maşinilor de zeţaj sînt destul de variate, ele fiind influenţate de compoziţia densimetrică a alimentării şi de debitul de produse grele care pot fi evacuate. Produsele grele pot fi evacuate ca produse finale, iar produsele intermediare sînt recirculate în alimentarea maşinii sau se retratează cu alte procedee selective. Experienţa industrială a arătat că în

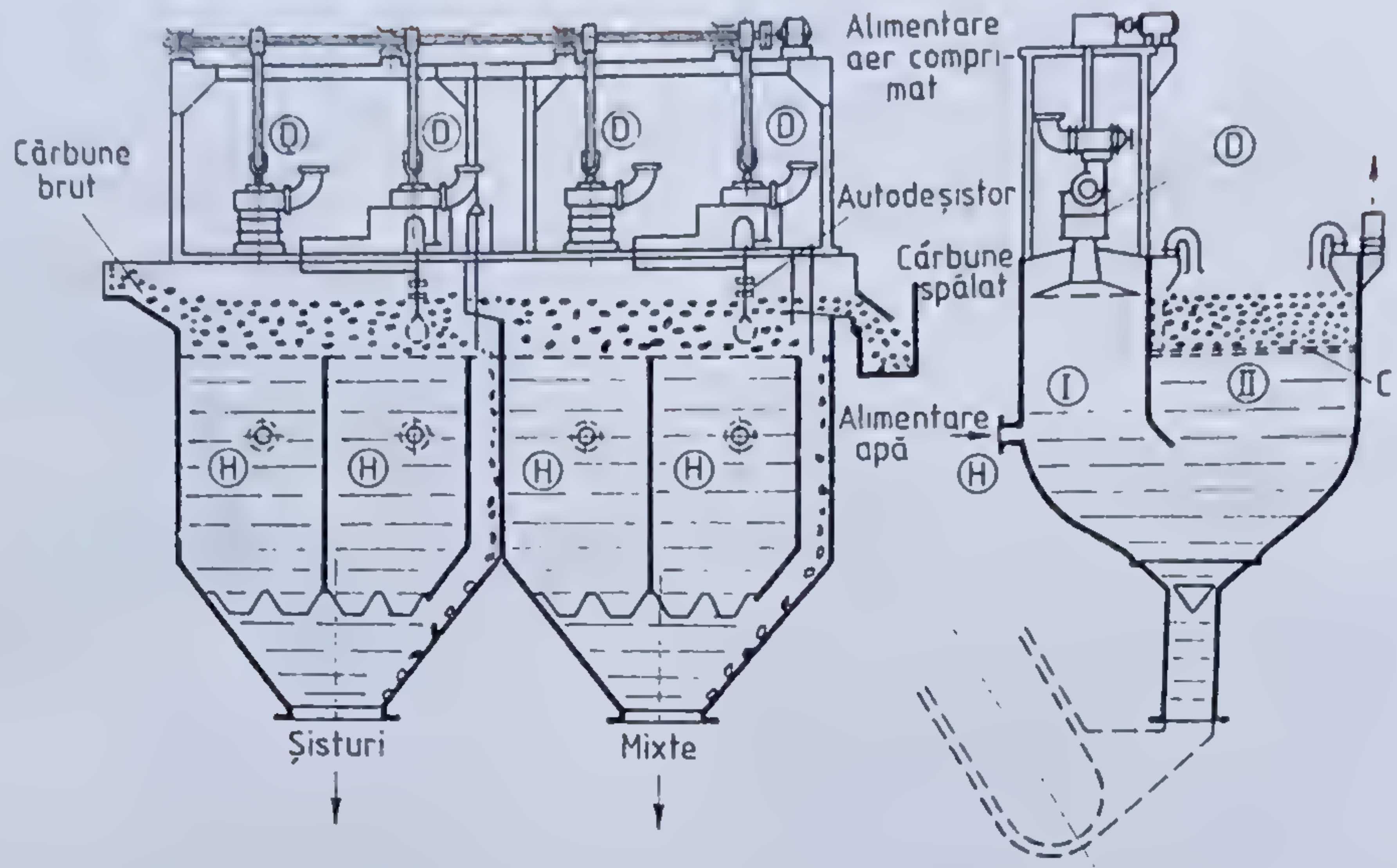


Fig. 16. Maşină de zeţaj clasică cu acţionare pneumatică.

procesul de zeţaj tratarea pe clase permite obţinerea unor performanţe superioare faţă de tratarea cărbunelui brut neclasat. Maşinile de zeţaj acţionate cu aer comprimat şi care tratează cărbune cu granulaţie mare şi mijlocie pot avea un debit mediu de evacuare de 14 t/m²h, corespunzător unui debit de evacuare a sterilului de 33 t/h. Maşinile de zeţaj acţionate cu aer pentru cărbune mărunt au debite mai reduse (10—12 t/m²h), iar debitul de evacuare a sterilului este de 15 t/h. Consumul de energie variază între 0,2 şi 0,4 kW/m². Pentru tratarea cărbunilor prin zeţaj sînt necesare o serie de operaţii auxiliare, ca: preclasarea sau deşlamarea şi desecarea produselor separate. Preclasarea sau deşlamarea se efectuează în vederea asigurării unei porozităţi a patului de material supus separării prin zeţaj. Această operaţie mai este necesară pentru a preveni impurificarea apei cu şlam fin, care măreşte viscozitatea apei şi influenţează negativ asupra selectivităţii de separare a maşinii de zeţaj. Schemele tehnologice se elaborează pentru fiecare tip de cărbune în concordanţă cu caracteristicile şi particularităţile acestuia, ţinînd cont de cerinţele beneficiarilor.

**Concentrarea pe jgheaburi.** Concentrarea pe jgheaburi este unul din cele mai vechi procedee de preparare. Ea se bazează pe separarea speciilor minerale în funcţie de densitate într-un curent înclinat de apă. Separarea se face cu atît mai uşor cu cît între granule există o diferenţă mai mare de greutate specifică la care se adaugă diferenţa de formă a granulelor. De exemplu granulele rotunde sau cubice de cărbune se separă bine de sterilele de formă plată sau alungită. Dacă se analizează în amănunt procesul de stratificare se constată că rolul cel mai important îl are viteza limită de cădere a granulelor în fluidul în care se face separarea. Asupra granulelor din curentul de tulbureală care se scurge pe planul înclinat acţionează mai multe forţe (fig. 17):

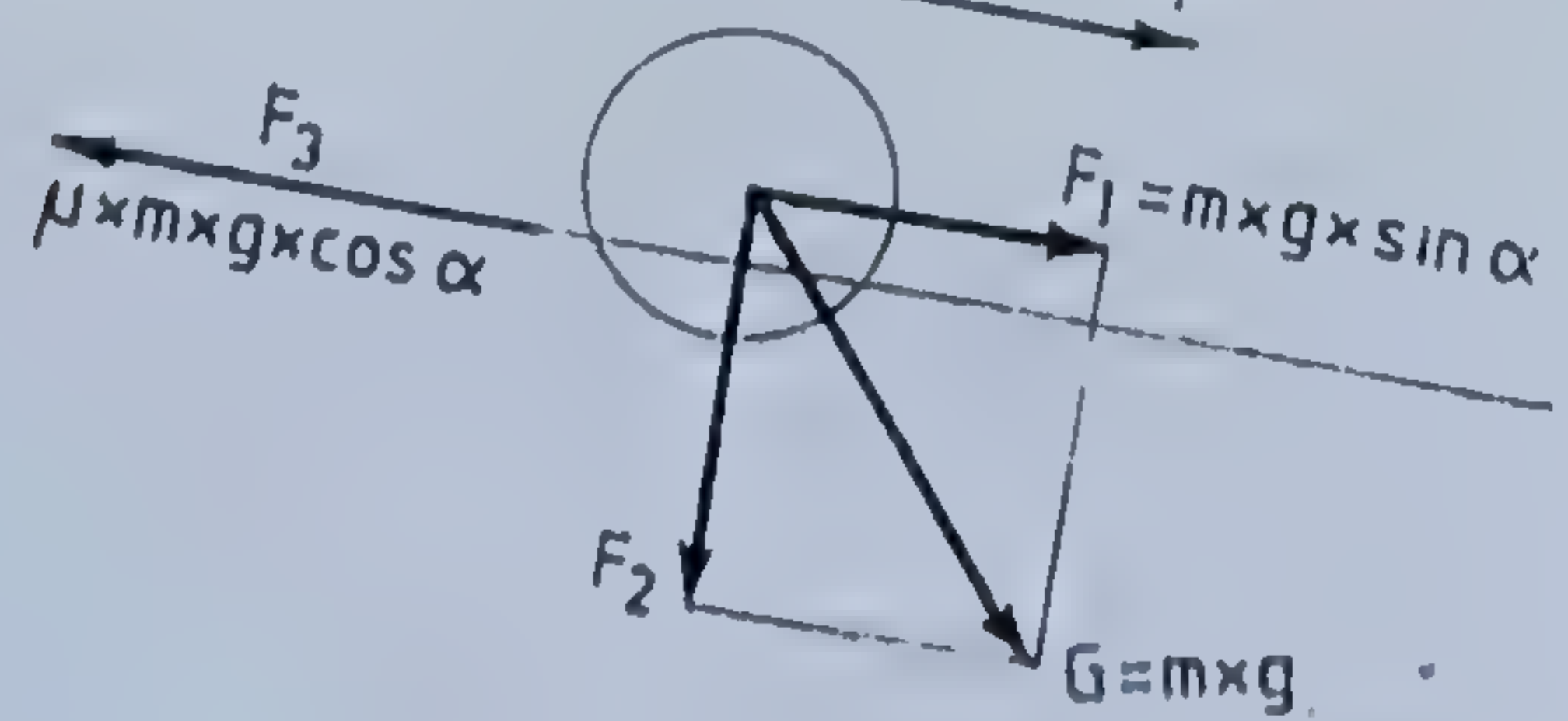


Fig. 17. Schema forţelor care acţionează asupra unei granule în curent înclinat de apă.

— greutatea granulelor în apă (mg), care produce două forţe: o forţă paralelă cu planul înclinat $F_1 = (mg \sin \alpha)$ şi o alta perpendiculară pe plan $F_2 = (mg \cos \alpha)$;

— acţiunea curentului de apă $P = mg\,f(w)$;

— frecarea dintre granule şi plan $F_3 = \mu\, mg \cos \alpha$.

Granulele vor avea pe plan o mişcare produsă de rezultanta acestor forţe. Viteza absolută $v$ cu care se deplasează o anumită granulă pe plan depinde de viteza curentului de apă $w$, de viteza limită $v_0$, de coeficientul $\mu$ şi de înclinaţia planului (de unghiul $\alpha$). Viteza absolută se poate calcula cu următoarele relaţii:

$$v = w - v_0 \sqrt{\mu \cos \alpha - \sin \alpha} \text{ — pentru granule mari;}$$

$$v = w - v_0 (\mu \cos \alpha - \sin \alpha).$$

Rezultă că viteza granulelor în direcţia înclinaţiei planului va fi cu atît mai mare cu cît: înclinaţia este mai mare; dimensiunea particulelor este mai mare; densitatea este mai mică; coeficientul de frecare a granulei este mai mic. În jgheaburi, cărbunele avînd viteza de alunecare cea mai mare parcurge jgheabul, sterilul se aşază la fund, iar mixtele deasupra. Stratificarea este favorizată şi de forma plată a şisturilor, de repartiţia inegală a vitezei pe secţiunea jgheabului, de caracterul turbulent al curentului de apă şi de coeficientul de frecare mai mare pentru steril decît pentru cărbune. Pentru concentrarea cărbunilor cele mai utilizate construcţii de jgheaburi sînt jgheaburile de spălare. Aceste jgheaburi, se caracterizează prin faptul că produsele separate sînt evacuate continuu. Ele sînt cunoscute sub denumirea de *Rheo-spălătoare*. Construcţia lor depinde de dimensiunea materialului care se tratează. Pentru concentrarea cărbunilor cu dimensiuni mari se folosesc jgheaburi de tablă cu secţiunea dreptunghiulară sau trapezoidală, căptuşite cu faianţă, avînd lungimi pînă la 8—12 m. Ele sînt aşezate înclinat; pînă la 4 m au o înclinare de 10—12°, iar în continuare o înclinare de 2—4°. Pe fundul lor sînt montate două sau trei aparate (fig. 18) pentru evacuarea produselor grele, numite *aparate Rheo*. Aceste aparate sînt fabricate dintr-o cutie de fontă, *1*, care este prevăzută în interior cu un registru vertical, *2*, ce poate fi deplasat cu ajutorul unei pîrghii; astfel se poate micşora orificiul de evacuare de la fundul jgheabului. În faţa acestui perete se află o clapetă oscilantă, *3*, care poate închide sau deschide orificiul de evacuare. Clapeta se deschide periodic. Bucăţile de cărbune curat sînt împiedicate să cadă

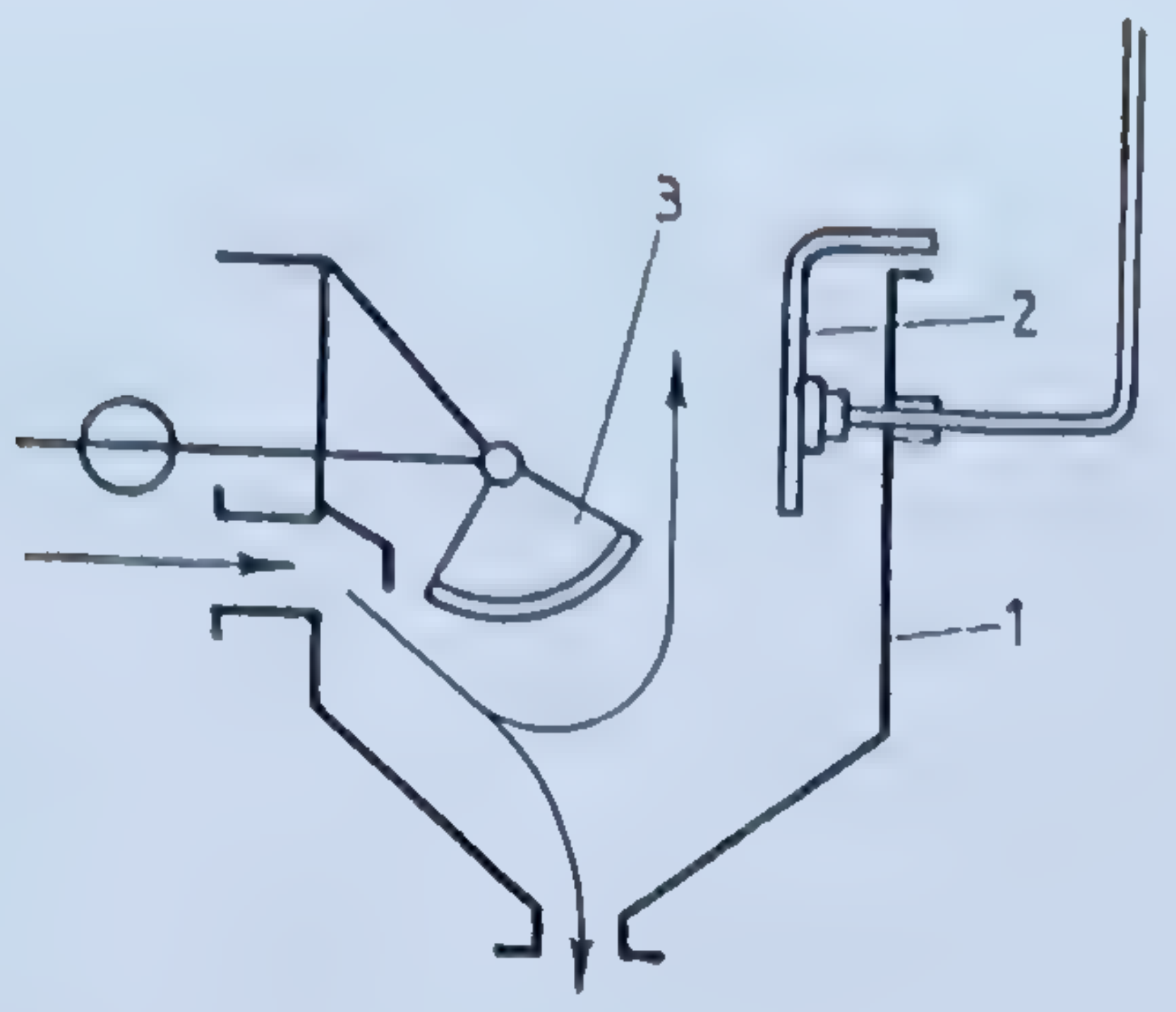


Fig. 18. Schema aparatului Rheo pentru materiale mari.

în aparatul de evacuare a produselor grele cu ajutorul unui curent de apă ascendent, reglat astfel încît să permită numai căderea sterilului. Jgheaburile pentru separarea cărbunilor mărunţi sînt prevăzute cu un număr mult mai mare de aparate de evacuare; întotdeauna se folosesc mai multe jgheaburi, aşezate unul sub altul încît produsele grele evacuate dintr-un jgheab să cadă în jgheabul inferior, unde sînt supuse la o nouă spălare. Aparatele Rheo pentru evacuarea materialului mărunt (fig. 19) constau tot dintr-o cutie de fontă, *1*, prevăzută la partea inferioară cu o deschidere care poate fi reglată cu ajutorul unei diafragme, prin care se evacuează materialul greu din jgheab. În cutie pătrunde o conductă de apă, *2*, care creează un curent ascendent ce poate fi astfel reglat încît să permită căderea liberă numai a bucăţilor de şist. Pentru obţinerea unor rezultate bune în cazul concentrării pe jgheaburi este necesar ca alimentarea să se facă uniform. De asemenea, este necesar să se supravegheze atent nivelul apei şi al cărbunelui pe jgheaburi, să se realizeze reglarea corectă a evacuării în funcţie de stratificarea din jgheaburi şi desfundarea operativă a orificiilor de evacuare. Jgheaburile de spălare au o capacitate specifică redusă, de 1,0—1,4 t/mm lăţime de jgheab, dar au consum de energie scăzut şi cheltuieli reduse de investiţii şi exploatare. În schimb nu se pot automatiza, ceea ce duce la o supraveghere atentă, selectivitatea de separare la densităţi scăzute fiind redusă.

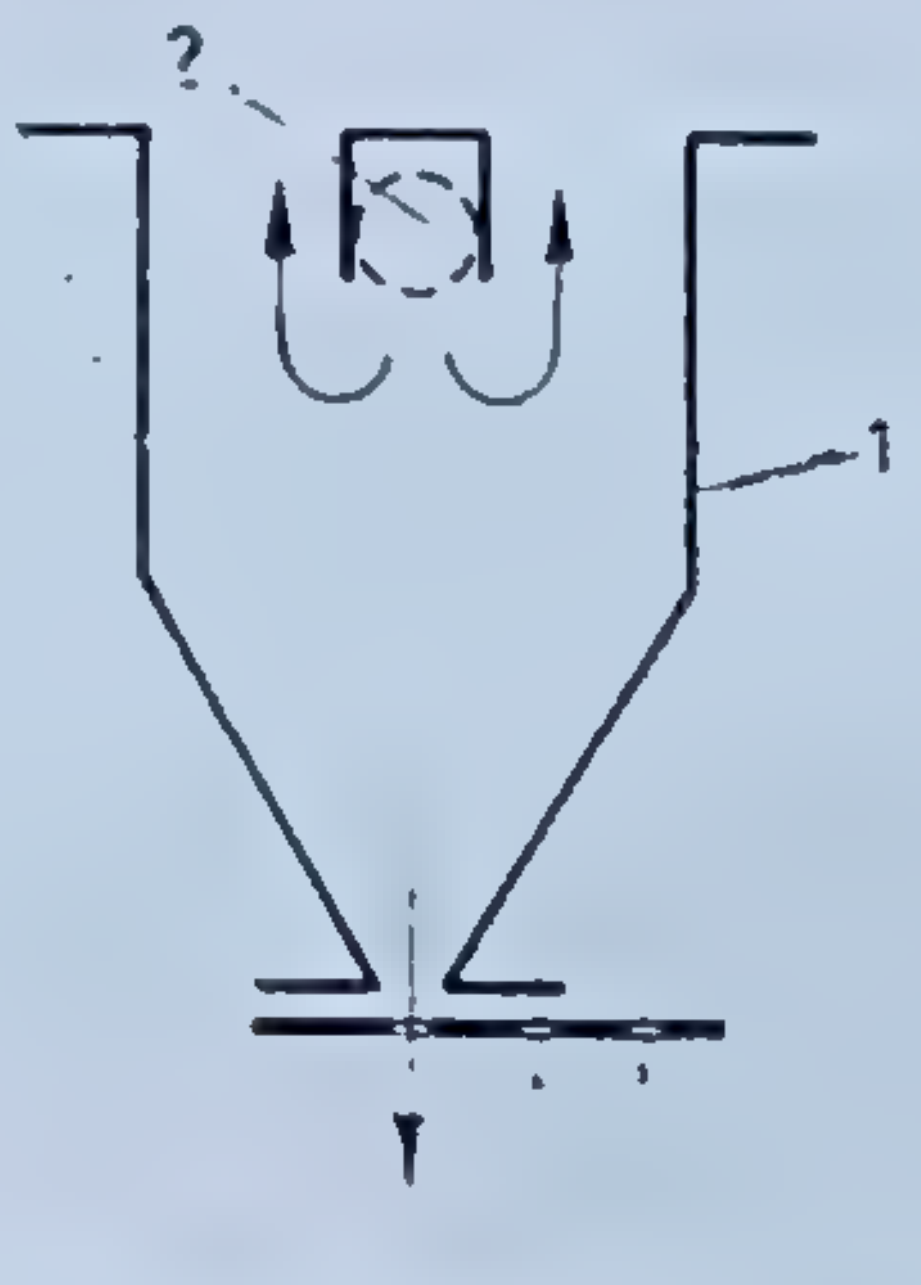


Fig. 19. Schema aparatului Rheo pentru material mărunt.

**Concentrarea în medii dense** constă în separarea unui mineral cu densitate mai mare de un altul cu densitate mai mică cu ajutorul unui fluid a cărui densitate are o valoare intermediară, fiind independentă de alte însuşiri ale materialului tratat. Elementul de separare este însuşi mediul dens. În timpul operaţiei de concentrare, particulele cu greutate specifică mai mare decît densitatea mediului de lucru se scufundă, în timp ce particulele cu greutate specifică mai mică plutesc. Mediile de lucru se pot clasifica în medii stabile şi instabile. Mediile stabile sînt lichide sau soluţii grele organice sau anorganice omogene care nu au tendinţă de separare. Mediile instabile reprezintă diferite suspensii de minerale fin diseminate în apă. În comparaţie cu mediile stabile suspensiile grele formate din particule fine de minerale cu greutate specifică mare, insolubile în apă, tind să se separe de apă prin sedimentare. Mediile dense folosite pentru concentrarea cărbunilor se prepară din nisip cuarţos, argilă şi loss sau din alte substanţe de aceeaşi natură cu densitatea cuprinsă între 1,3—2,0 kg/l. Pentru ca procesul de concentrare să fie eficient trebuie impuse anumite condiţii mediilor dense folosite, printre care cele referitoare la: densitate, viscozitate, stabilitate şi regim de curgere. Densitatea suspensiilor grele este determinată de densitatea şi concentraţia volumetrică a materialului de îngreunare. În general, pentru toate suspensiile grele, independent de densitatea materialului de îngreunare, viscozitatea creşte liniar pînă la aproximativ 30—35 %, iar la 40 % are o creştere exponenţială care determină imposibilitatea utilizării mediilor dense dincolo de această limită. Reducerea viscozităţii este limitată, viscozitatea fiind determinată, în principal, de densitate şi de granulaţia şi forma granulelor materialului de îngreunare. În cazul separării cărbunelui mărunt, viscozitatea devine o problemă importantă. De exemplu, degradarea granulometrică a cărbunelui mărunt supus preparării duce la mărirea viscozităţii deoarece creşte conţinutul volumetric de solid în mediu de lucru. Şlamurile de cărbune şi steril influenţează negativ procesul de separare, mai ales cînd timpul de staţionare în cuva de separare este îndelungat. Un important rol în operaţia de concentrare în medii dense îl au curenţii de mediu. Curentul de mediu are, în general, sens opus căderii granulelor grele, dar nu trebuie să le împiedice scufundarea sau să împiedice separarea după densitate. În general, se foloseşte un curent orizontal principal care are rolul de a transporta produsele şi a evacua produsul uşor, la care se adaugă un curent suplimentar ascendent. Curentul ascendent trebuie să corespundă vitezei de cădere a granulelor grele din cărbunele brut, granulaţiei şi densităţii critice a acestora. Concentrarea în medii dense se realizează în industria cărbunelui în cuve de forma unor trunchiuri de con sau trunchiuri de piramidă cu baza în sus. După adîncime, ele se pot împărţi în cuve puţin adînci (1,0—1,5 m adîncime) şi cuve adînci (5,0—6,0 m). De pe fundul cuvei, cu ajutorul unor transportoare este scos şistul. Sînt prevăzute, de asemenea, dispozitive de evacuare şi spălarea şistului cu apă, dispozitive de alimentare cu cărbune, de pomparea suspensiei şi menţinerea curenţilor necesari, de regenerarea mediului dens etc. În fig. 20 este prezentat un aparat care foloseşte ca mediu

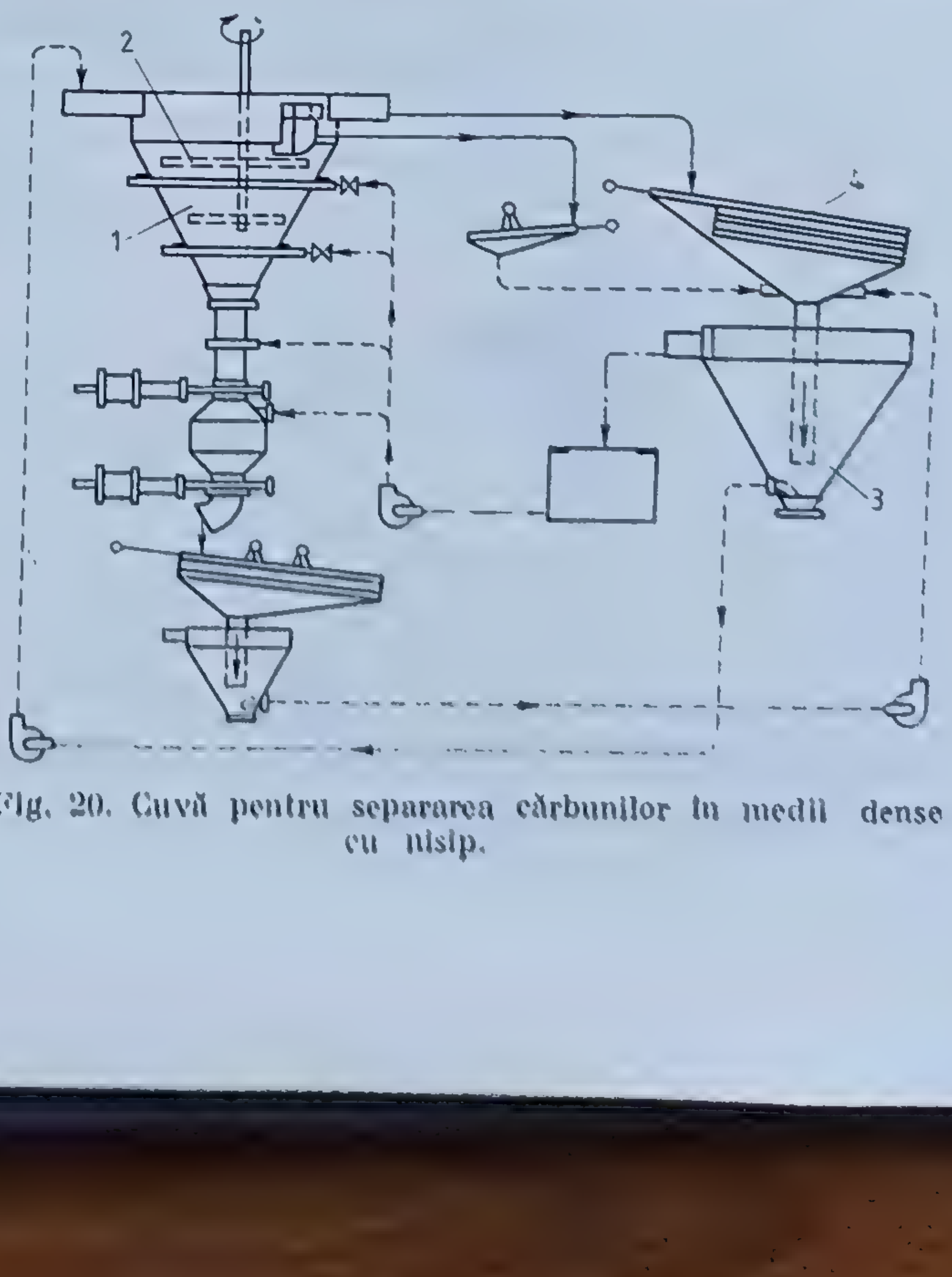


Fig. 20. Cuvă pentru separarea cărbunilor în medii dense cu nisip.

dens nisipul. Acesta este compus dintr-o cuvă conică, *1*, în care se aduce mediul la diverse adîncimi. Cărbunele se alimentează pe la partea superioară a conului, care este prevăzut cu un agitator, *2*, pentru a evita depunerile. Cărbunele se evacuează pe la partea superioară, iar sterilul este evacuat pe la partea inferioară a conului. Mediul dens cade într-un rezervor, *3*, de unde este reintrodus în circuit. Aparatele care funcționează cu suspensii de loss (fig. 21) sînt formate din cuve lungi și puțin adînci, *1*. Sterilul se depune la fundul cuvei și este evacuat cu ajutorul unui transportor cu racleți, *2*. Acest transportor antrenează pe la partea superioară cărbunele care plutește. Sterilul și cărbunele spălate sînt trimise pe site separate. Mediul este recirculat. Instalațiile care folosesc ca mediu dens argilă și barită se compun (fig. 22) dintr-o cuvă cu două compartimente *1* și *3*. Cărbunele curat se elimină pe la partea superioară *2* a compartimentului, *1*. În compartimentul *3* se pot separa pe sita *4* produse mixte producîndu-se un curent ascendent cu ajutorul unui agitator, *7*, și al conductei *5* care permite separarea la o densitate mai mare decît cea corespunzătoare mediului. Sterilul se evacuează pe la partea inferioară a compartimentului, *3*, cu ajutorul unui elevator, *6*. Barita fiind un material scump, se urmărește recuperarea suspensiei. Un alt aparat pentru separarea cărbunilor în medii dense folosind curent orizontal este prezentat în fig. 23. Aparatul funcționează în mediu de magnetită. În acest aparat, lichidul din cuvă se află sub acțiunea a trei curenți orizontali produși prin modul de alimentare a suspensiei. Alimentarea cu cărbune brut se efectuează prin alimentatorul *1*. Cărbunele curat care plutește

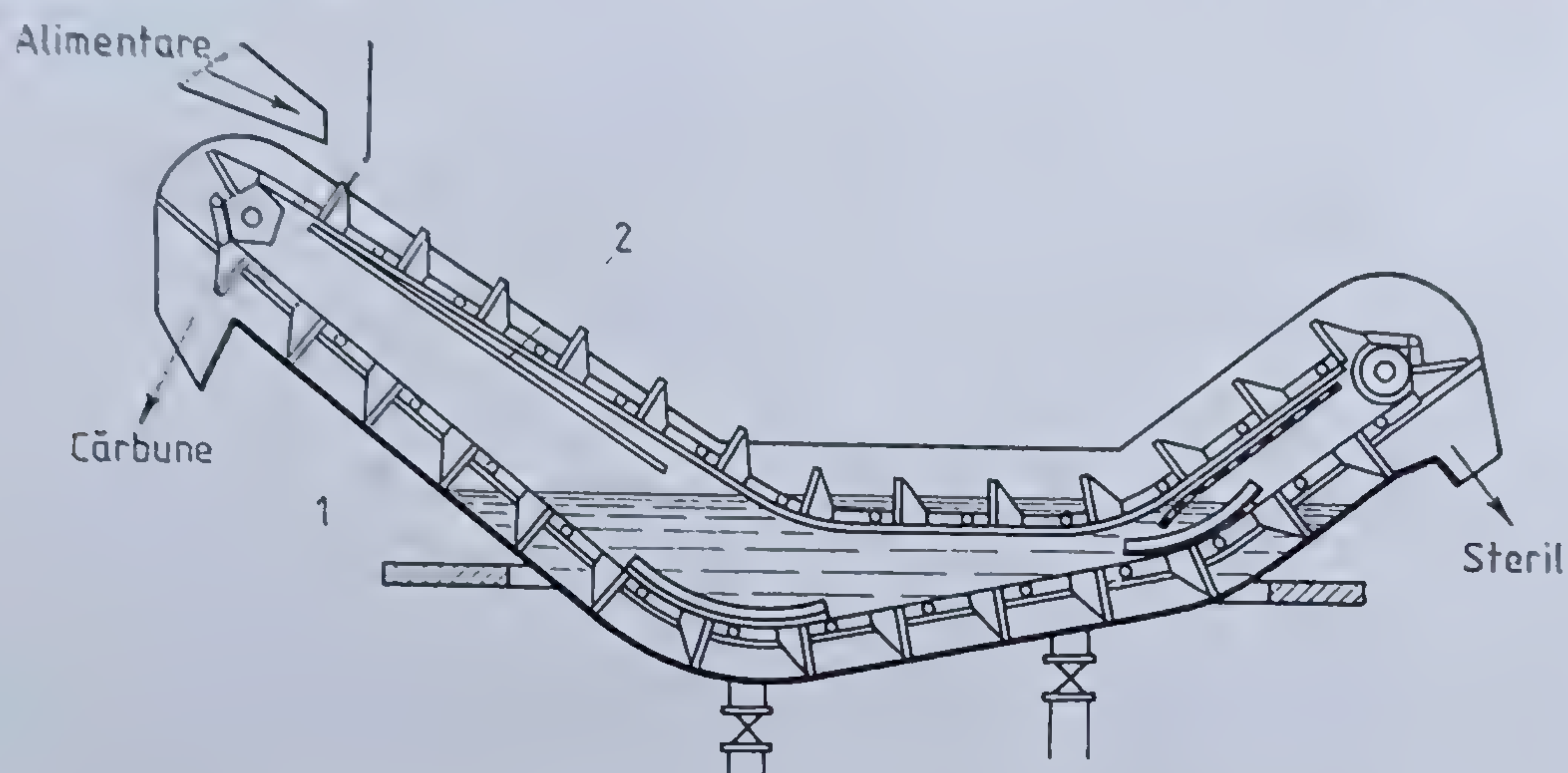


Fig. 21. Cuvă pentru separarea cărbunilor în mediu dens cu loss.

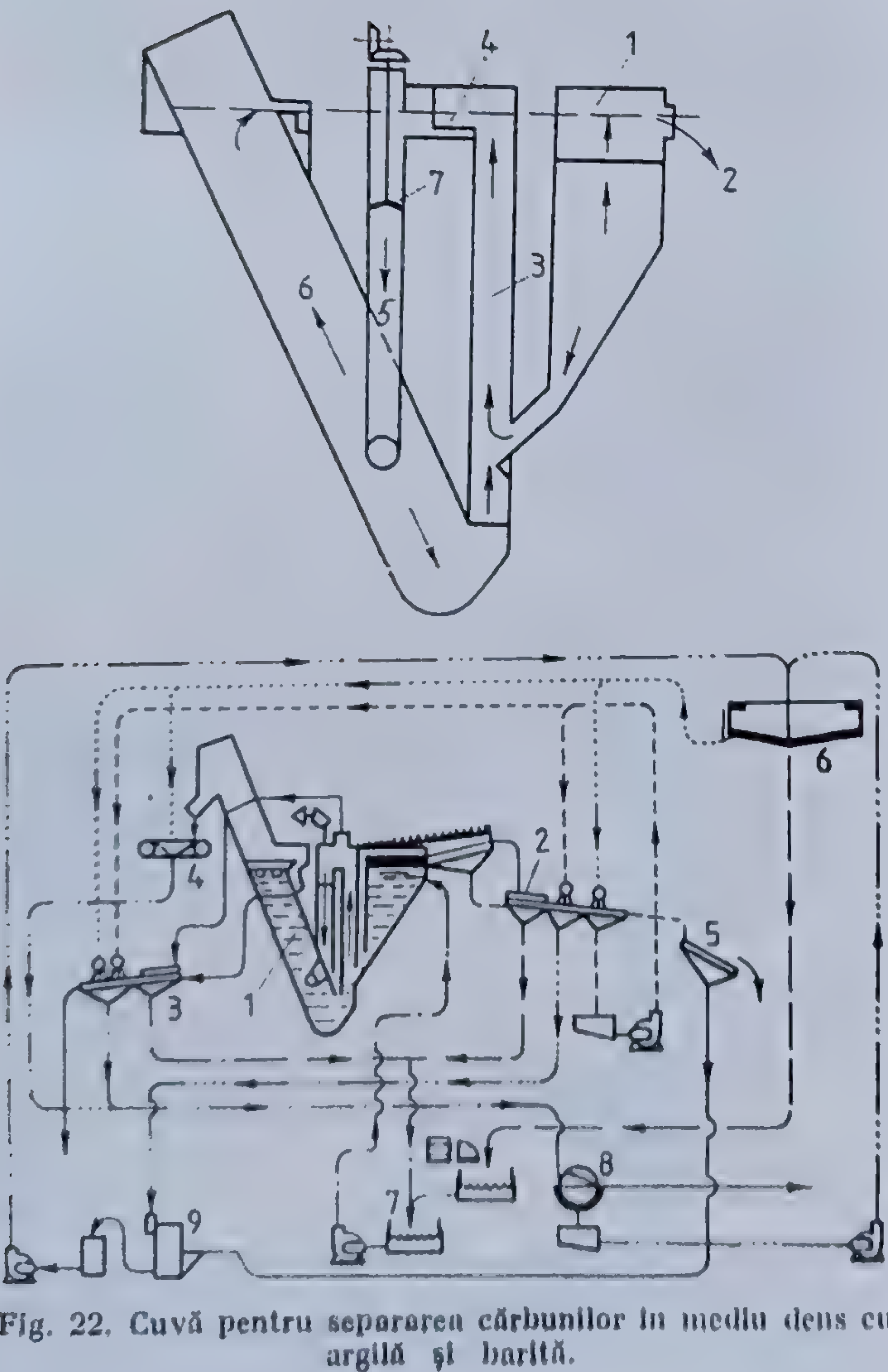


Fig. 22. Cuvă pentru separarea cărbunilor în mediu dens cu argilă și barită.

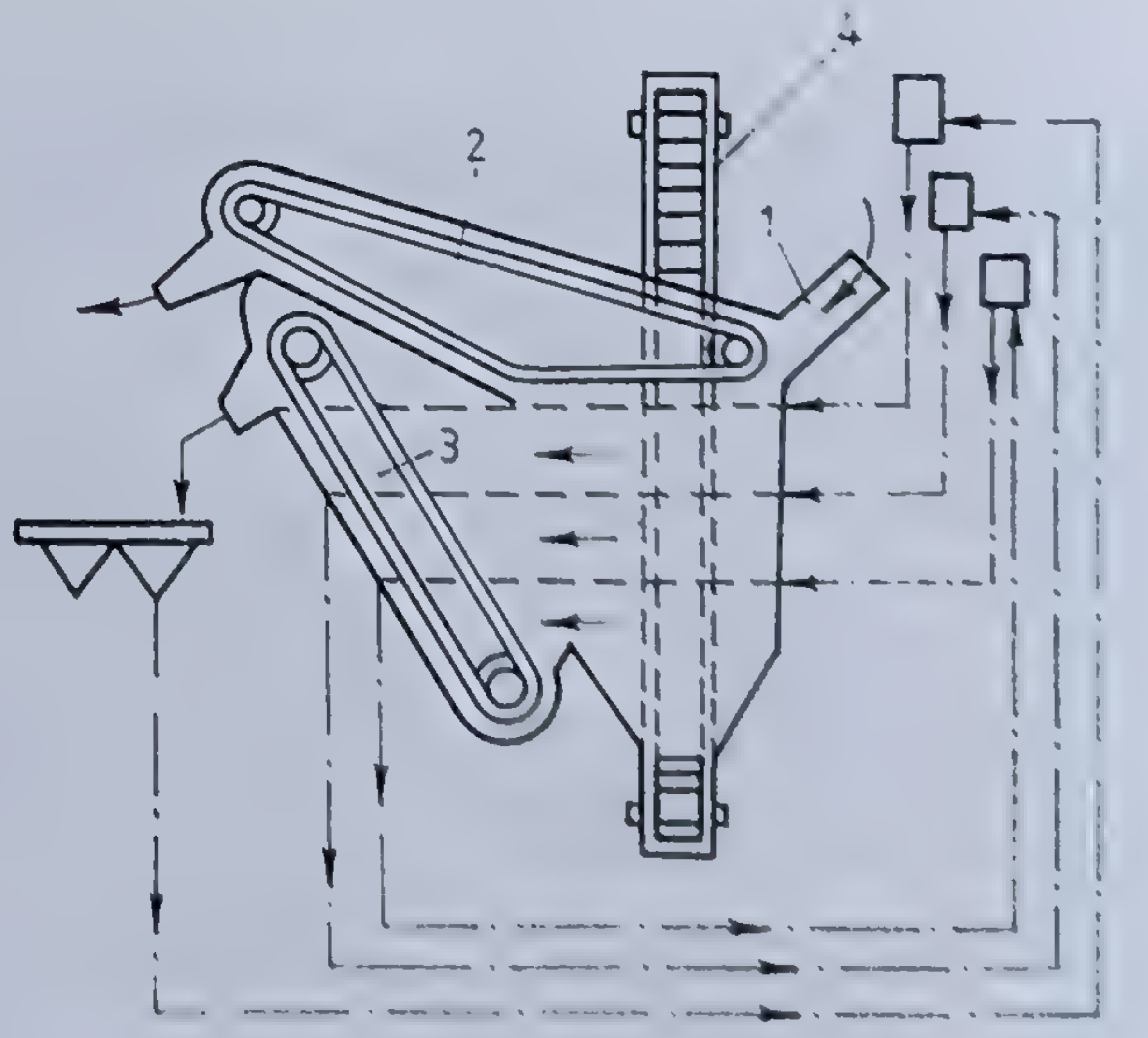


Fig. 23. Cuvă pentru separarea cărbunilor în medii dense cu curent orizontal.

este îndepărtat cu un transportor, 2, situat la partea superioară a aparatului, în timp ce sterilul şi produsele intermediare se îndepărtează prin două elevatoare: pentru produsele mixte, 3, şi pentru steril, 4. Din datele obţinute în industrie rezultă că, în general, consumul specific de barită variază între 300 şi 500 g/t pentru separarea cărbunelui cu granulaţie mare şi de 800—1400 g/t pentru cărbunele mărunt. Consumul specific de energie este de 1,5—2,0 kWh/t, la tratarea cărbunelui de granulaţie mare, şi de 4—6 kWh/t pentru cărbunele mărunt. Consumul de apă este de 0,1—0,5 $m^3/t$ pentru cărbunele de granulaţie mare şi de 0,8—1,5 $m^3/t$, pentru cărbunele mărunt.

**Alte metode de concentrare aplicate în prepararea cărbunilor.** Printre alte metode de concentrare se numără concentrarea pneumatică şi concentrarea centrifugală.

*Concentrarea pneumatică* se aplică, în general, acolo unde caracteristicile cărbunelui sau avantajele generale o impun. Caracteristicile absolut necesare pentru realizarea acestei concentrări sînt: conţinutul de umiditate şi conţinutul de concrescenţe. Umiditatea ridicată nu permite mişcarea liberă a granulelor în curentul de aer deoarece peliculele de apă leagă granulele de cărbune între ele. Conţinutul mare de concrescenţe impune tratarea în continuare prin procedee uscate sau umede a unor cantităţi de cărbune intermediar insuficient separat. De obicei, această metodă se foloseşte pentru prepararea cărbunilor mărunţi. Ceea ce trebuie subliniat este necesitatea de a efectua sortarea pe clase granulometrice înguste pentru a nu apărea şi diferenţe de greutate a particulelor datorită mărimii lor. În practică se foloseşte separarea pneumatică după preclasarea pe următoarele dimensiuni: 70—20 mm; 40—10 mm; 10—3 mm; 3—0,5 mm. De obicei conţinutul de material de 40—20 mm, din clasa 70—20 mm serveşte ca material de umplere pentru scăderea consumului de aer, iar subîmpărţirea claselor 3—0,5 mm în 3—1 mm şi 0,5—1 mm îmbunătăţeşte considerabil rezultatele concentrării. Pentru a putea efectua concentrarea pneumatică, presiunea curentului de aer nu trebuie să depăşească o anumită valoare numită presiune critică. Această presiune critică variază între 5,5 şi 11,5 mm $H_2O$ variaţie independentă de conţinutul de steril din cărbune, de grosimea stratului, de mărimea particulelor etc. Teoretic clasarea trebuie efectuată cu coeficient al scării sitelor dat de relaţiile:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{\delta_1}{\delta_2} \text{ — pentru granule mari;}$$

$$\frac{d_1}{d_2} = \sqrt{\frac{\delta_1}{\delta_2}} \text{ — pentru granule mici.}$$

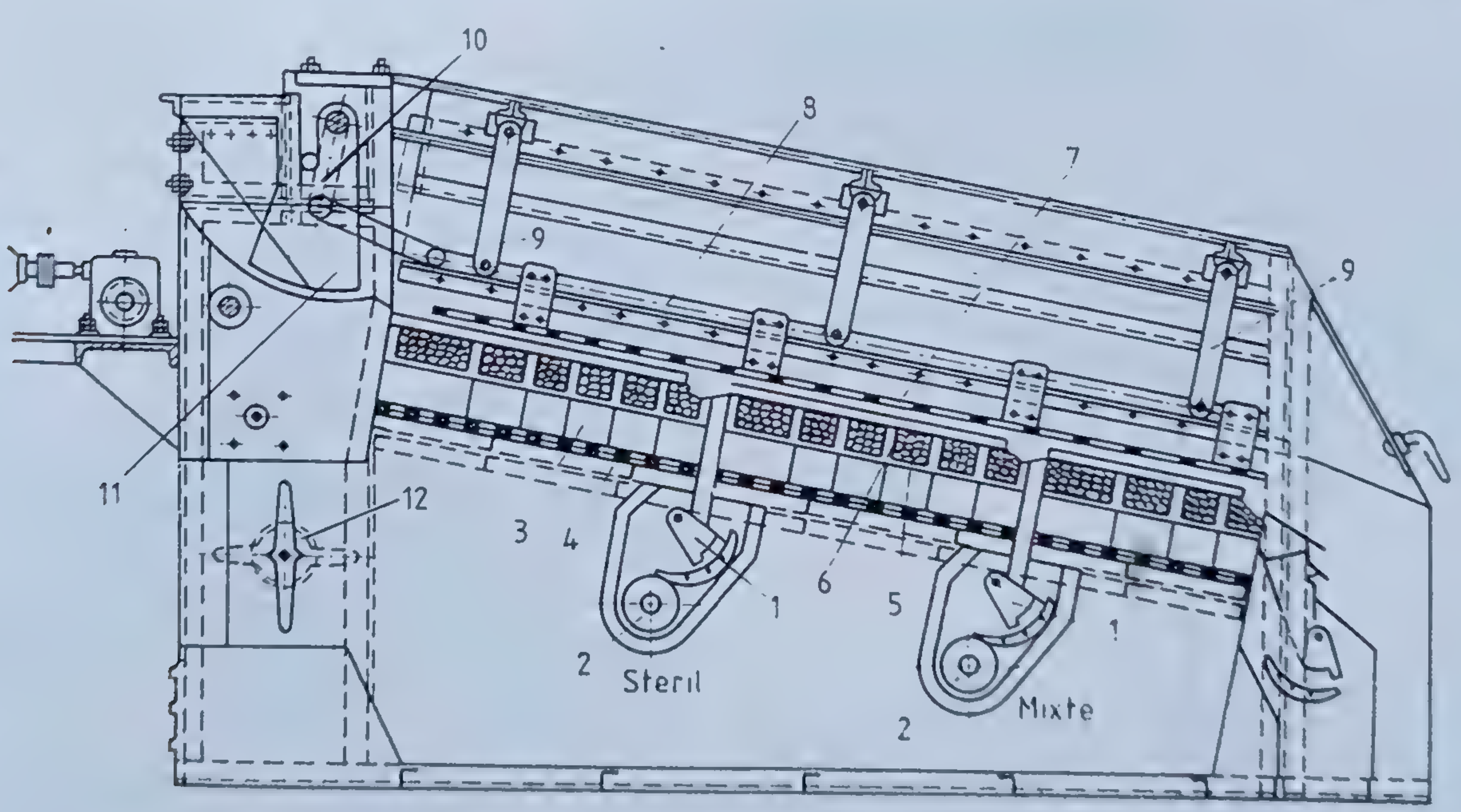


Fig. 24. Maşină de zeţaj pneumatică cu ciur de nivelare:
1 — sectoare; 2 — melci de transport; 3 — despărţituri; 4 — suprafeţe perforate; 5 — bile; 6 — pereţi de lemn; 7 — ciur de separare; 8 — ramă; 9 — tije; 10 — dispozitiv de acţionare; 11 — sector de reglare a admisiei materialului brut; 12 — vană de reglare.

Concentrarea pneumatică se poate realiza în maşini de zeţaj şi mese de concentrare pneumatică. Maşinile de zeţaj pneumatic (fig. 24) sînt foarte asemănătoare cu maşinile de zeţaj clasice, diferă numai mediul de separare. Aceste maşini pot fi: cu ciur mobil sau cu ciur de nivelare. Mesele de concentrare (fig. 25) sînt însă numai constructiv asemănătoare. La mesele de concentrare pneumatice curentul de aer vertical afinează stratul de granule diferenţiat după densitate, iar mişcarea vibrantă a mesei deplasează transversal straturile grele de material. Concentrarea pneumatică prezintă următoarele avantaje: investiţii mici, consum redus de forţă de muncă, nu necesită uscarea produselor obţinute. Printre dezavantaje se pot număra: conţinutul de cărbune în steril poate ajunge pînă la 40 %; nu este aplicabilă decît pentru prelucrarea unor materiale cu mai puţin de 5 % umiditate; separarea diverselor sorturi de cărbune este mult mai puţin precisă; implică o sortare prealabilă pe clase granulometrice strînse.

*Concentrarea centrifugală* are la bază deplasarea diferită a particulelor datorită greutăţii lor într-un cîmp centrifugal. Această metodă se deosebeşte de cea gravitaţională prin faptul că forţele centrifuge sînt mult mai mari decît cele gravitaţionale. Raportul dintre forţa centrifugă $F_c$ care acţionează asupra unui corp şi greutatea sa $G$ este dat de relaţia:

$$\frac{F_c}{G} = \frac{w^2}{g} r$$

în care: $w$ este viteza unghiulară de rotaţie, rad/s; $r$ — raza de rotaţie, cm; $g$ — acceleraţia gravitaţională, cm/s². Pentru ca separarea să poată avea loc între diametrele celor două granule trebuie să existe următorul raport:

— pentru granule mari: $\frac{d_c}{d_s} < \frac{(\delta_s - \rho)}{(\delta_c - \rho)}$;

— pentru granule mici: $\frac{d_c}{d_s} < \sqrt{\frac{(\delta_s - \rho)}{(\delta_c - \rho)}}$

în care: $d_c$ este diametrul granulei de cărbune; $d_s$ — diametrul granulei de steril; $\delta_c$ — densitatea cărbunelui; $\delta_s$ — densitatea sterilului; $\rho$ — densitatea apei cu suspensii.

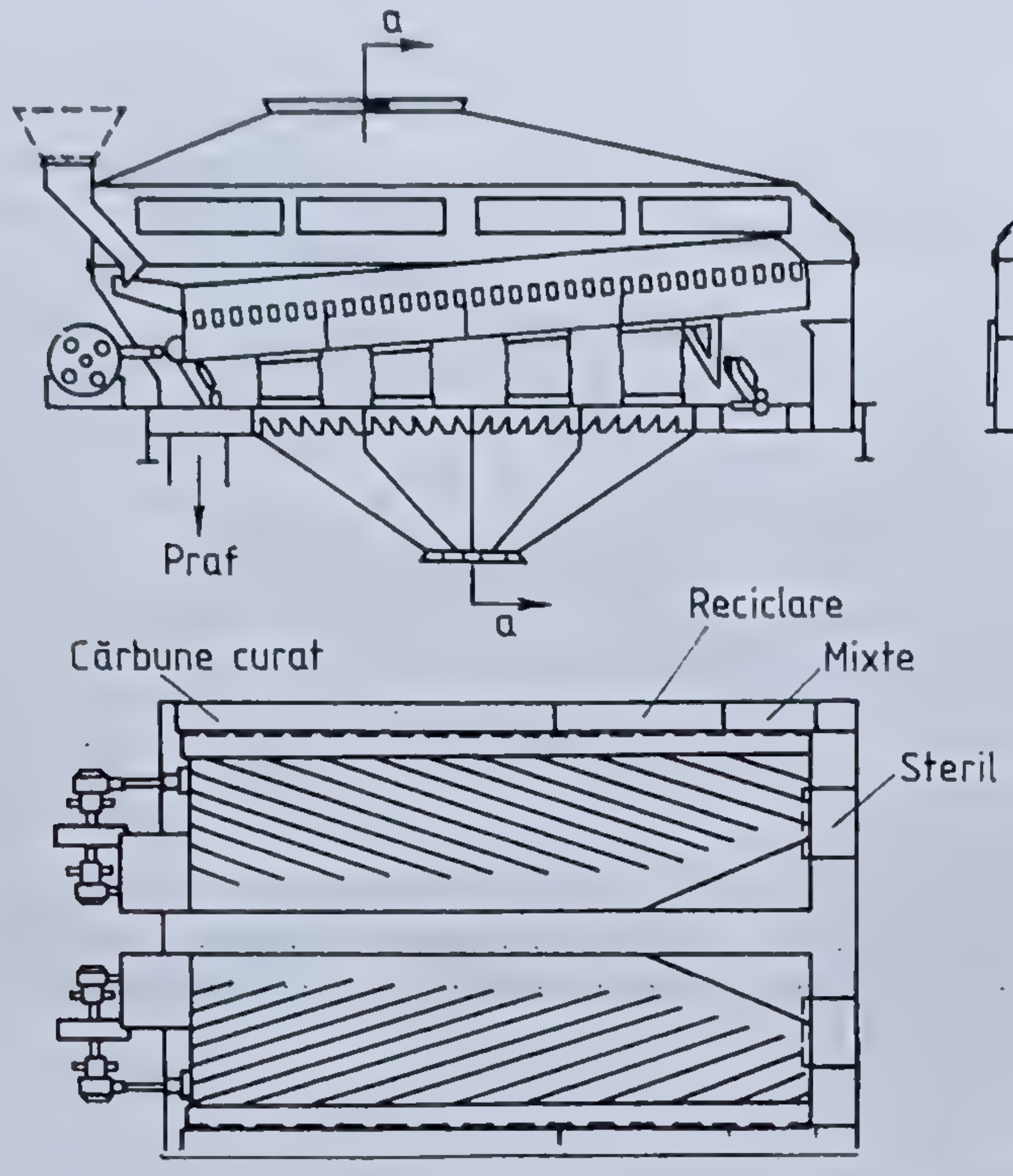


Fig. 25. Masă de concentrare pneumatică.

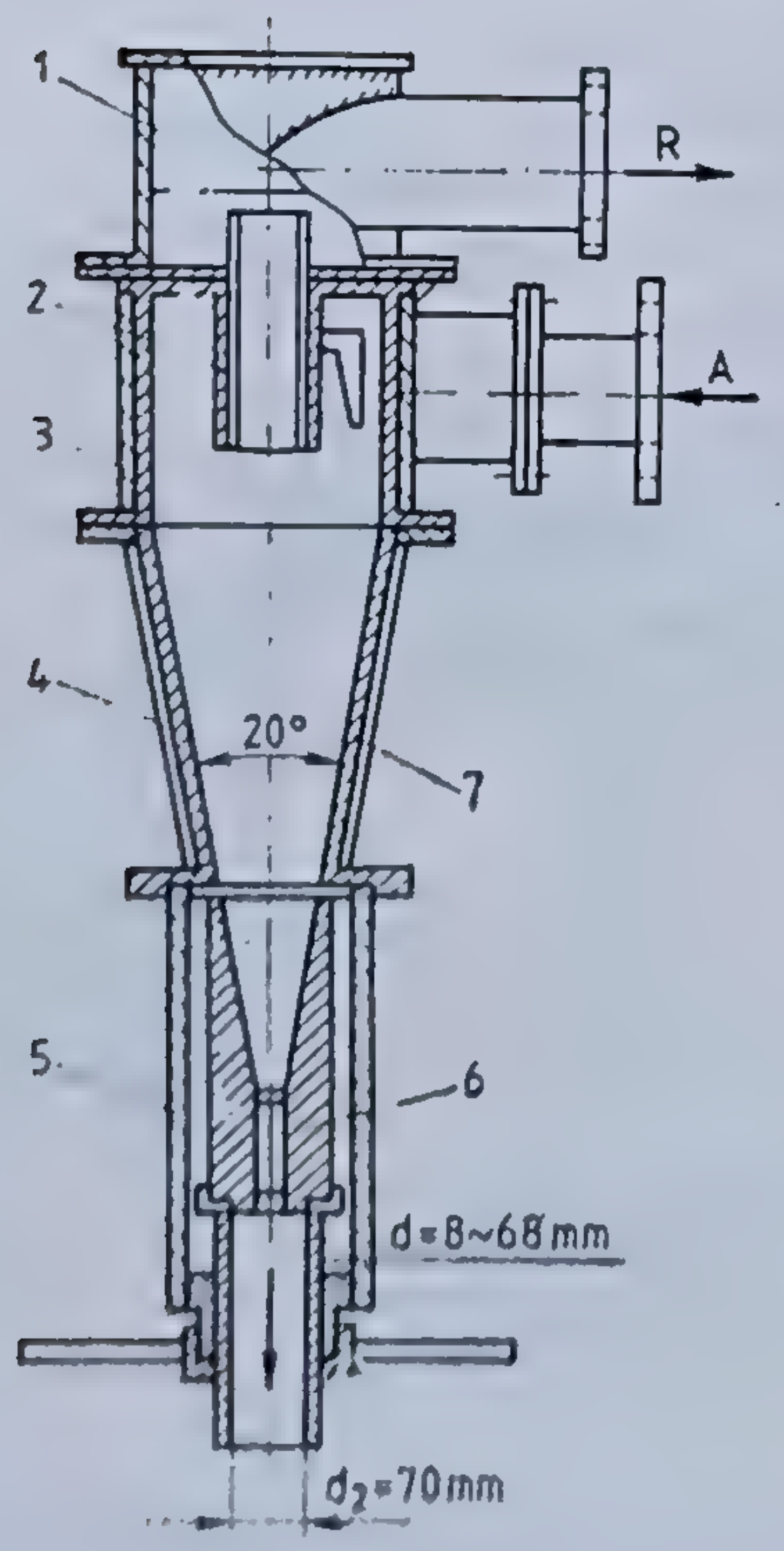


Fig. 26. Hidrociclon:
1 — cameră de deversare; 2 — ştuţ de supraScurgere; 3 — camera de separare; 4 — corp conic; 5 — dispozitiv; 6 — duza de descărcare; 7 — cauciuc.

Pentru acest tip de concentrare se pot folosi următoarele aparate: centrifuge, hidrocicloane şi jgheaburi cicloidale. *Centrifugele* sînt aparate care realizează mişcarea de rotaţie a fluidului prin rotirea recipientului în care este introdus. *Hidrocicloanele* (fig. 26) sînt utilaje care folosesc pentru separare un cîmp rotitor de fluid creat prin introducerea tangenţială a tulburelii în interiorul său. Iniţial, hidrocicloanele au fost folosite pentru clasare şi desecarea produselor de granulaţie fină. În ultimul timp hidrocicloanele sînt folosite pentru concentrarea cărbunilor cu dimensiuni mai mici de 10 mm şi a minereurilor de dimensiuni fine. În general, capacitatea de prelucrare depinde de diametrul hidrociclonului şi de mărimea cărbunelui. Recent s-a reuşit concentrarea cărbunilor cu ajutorul hidrocicloanelor fără medii dense. În acest caz, hidrocicloanele trebuie să aibă partea cilindrică turtită, pentru a permite curentului radial centripet să aibă o înălţime constantă, înălţimea totală trebuie să fie mică, alimentarea cu tulbureală să se facă printr-un orificiu de secţiune mare şi să nu creeze în interior curenţi secundari de intensitate mare.

*Concentrarea cărbunilor în curent ascendent de apă.* Metoda se bazează pe legile căderii corpurilor în fluide, şi anume: două particule cu acelaşi volum, însă cu densităţi diferite, se pot separa pe baza diferenţei dintre vitezele limită de cădere. În general, metoda se aplică materialelor cu dimensiuni mari. Metoda constă într-o clasare volumetrică a materialului cu un coeficient al scării sitelor mai strîns decît coeficientul de simptoticitate, urmată de separarea granulelor grele de cele uşoare cu ajutorul unui curent ascendent de apă, a cărui viteză este egală cu viteza limită de cădere a celei mai mici granule cu densitate mare. Granulele cu densitate mare se vor depune la fundul vasului, în timp ce granulele cu densitate mică vor fi evacuate pe la partea superioară a vasului. Eficiența procedeului este condiționată de introducerea în circuit a unor sorturi de cărbuni cu mărimea granulelor cît mai uniformă. Pentru a se realiza separarea, viteza curentului de apă trebuie să fie

$$V_a = c\sqrt{d_1(\gamma_c - 1)}$$

în care: $\gamma_c$ este greutatea specifică a cărbunelui la conținutul de steril brut; $d$ — dimensiunea maximă a particulelor; $c$ — coeficient adimensional de forma solidului și valoarea numărului Reynolds. Operația de concentrare în curent ascendent se execută în practică cu diverse utilaje, dintre care cele mai importante sînt: hidroseparatorul, conul separator și hidrotatoarele, prezentate în fig. 27, 28 și 29.

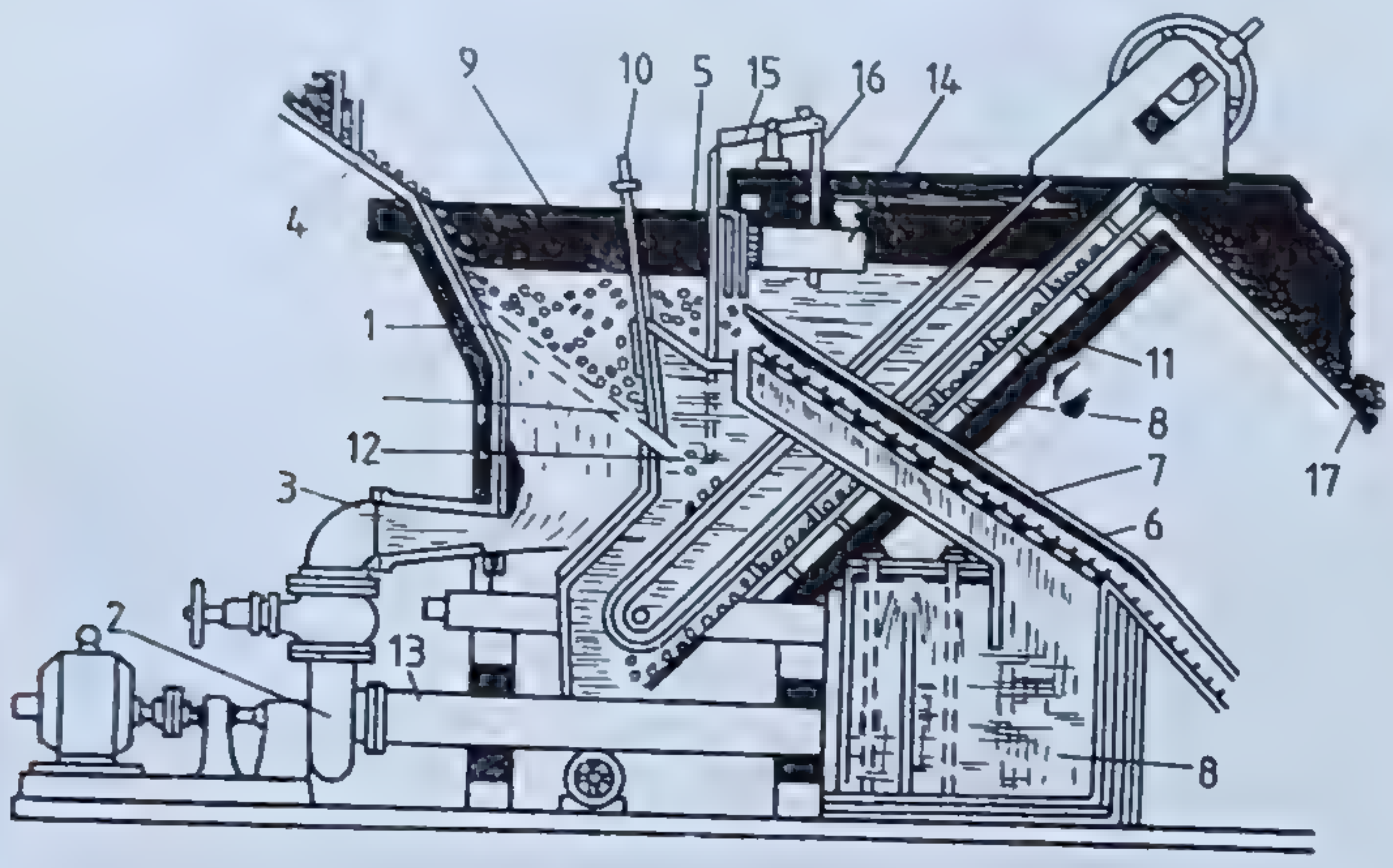


Fig. 27. Hidroseparator:
*1* — grătar; *2* — pompă; *3* — conductă; *4* — alimentator; *5* — încălzitor; *6* — jgheab; *7* — sită; *8* — bazin colector; *9* — registru; *10* — manivelă; *11* — elevator; *12* — orificiu; *13* — conductă; *14* — plutitor; *15,16* — pîrghii; *17* — gură de evacuare.

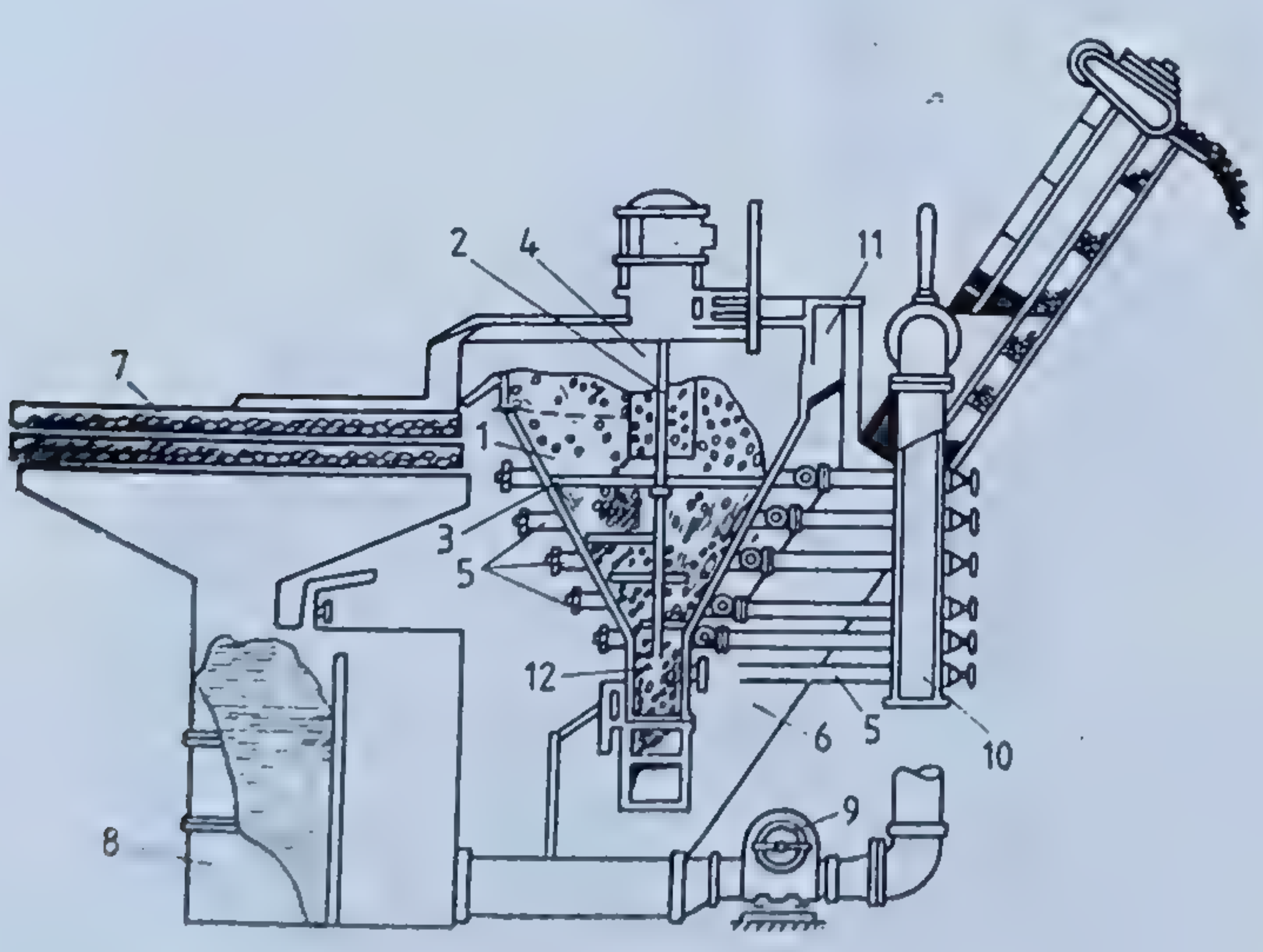


Fig. 28. Con separator:
*1* — cuvă conică; *2* — tub central; *3* — ax vertical; *4* — amestecător; *5* — conductă de apă; *6* — elevator; *7* — site de descărcare; *8* — cutie de acumulare; *9* — pompă; *10* — tub de distribuție; *11* — prag pentru evacuarea sterilului; *12* — secțiunea interioară a aparatului.

**Flotația** este procesul de concentrare a mineralelor utile care folosește diferența care există între capacitatea acestora de a fi umectate. În procedeele umede de clasare densimetrică a cărbunelui, zețajul, rheospălătoarele, apele de spălare se încarcă cu mari cantități de cărbune de granulație sub 0,5 mm, care nu poate fi separat, cantități ce cresc continuu prin recircularea acestor ape în procesul de spălare. O parte din aceste ape sînt scoase din circuit introducîndu-se apă curată pentru finisarea cărbunelui spălat. Apele scoase din circuit nu pot fi evacuate în această stare datorită efectului distructiv pe care îl au asupra faunei și florei, cît și datorită faptului că din ele se pot recupera importante cantități de cărbune. Aceste ape se lasă pentru decantare în decantoare, de pe fundul cărora se extrage șlamul care alimentează instalațiile de flotație. Flotația reprezintă un complex de fenomene fizico-chimice și hidrodinamice. Rolul principal în flotație îl au proprietățile suprafețelor de separație a fazelor, adică a straturilor care despart o fază de alta. De asemenea, o mare importanță o are gradul de udabilitate. Gradul de udabilitate a unei particule solide se măsoară prin valoarea unghiului de contact $\theta$, unghiul dintre planele tangente în punctul de contact la suprafețele solid-lichid și lichid-aer măsurat astfel ca să cuprindă faza lichidă între laturile sale. Unghiul de contact al unei particule solide cu lichidul este o caracteristică fizică constantă pentru aceeași particulă și același lichid și depinde de constituția ei și a lichidului. Valoarea unghiului de contact rezultă din condiția de echilibru a celor trei tensiuni superficiale, lichid-aer, solid-aer și solid-lichid:

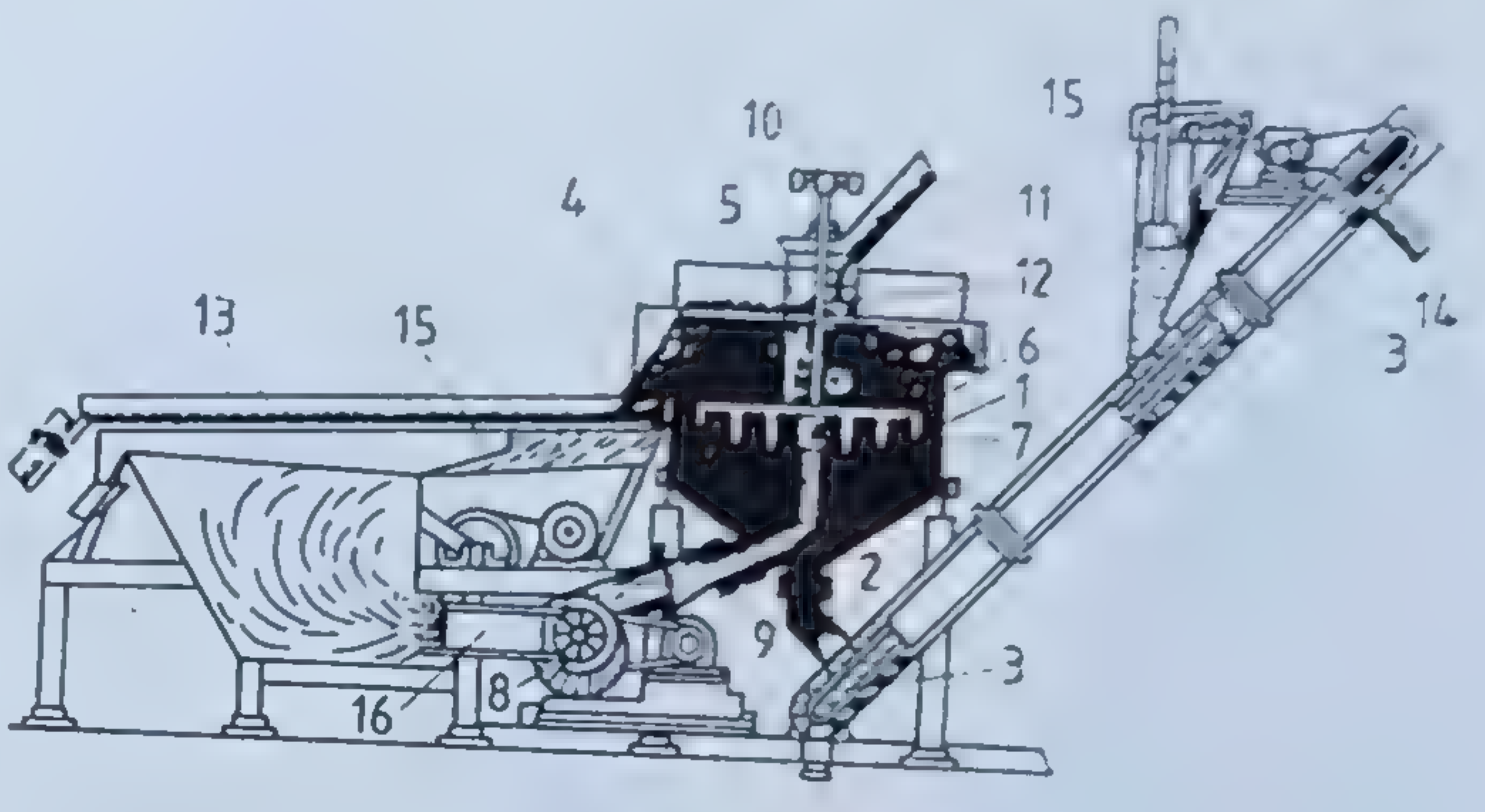


Fig. 29. Hidrotator:
*1* — rezervor cu fund înclinat; *2* — tub; *3* — elevator; *4* — prag separator; *5* — ax vertical; *6* — amestecător; *7* — șaibă; *8* — pompă; *9* — conductă; *10* — șaibă; *11* — jgheab; *12* — tub central; *13* — sită; *14* — orificiu de evacuare; *15* — pîlnie; *16* — bazin.

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{s-a} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-a}}$$

Cu cît unghiul $\theta$ este mai mic, cu atît $\cos\theta$ este mai mare și în consecință particula este mai ușor udată de lichid. O particulă care este mai greu udată de lichid poate fi ușor antrenată de bulele de aer în cazul cînd acestea trec prin tulbureală, deci prin suspensia de particule solide în lichid. Spuma este o dispersie de bule de aer într-un lichid. Pentru formarea ei este necesar să se creeze în fluid un număr cît mai mare de bule de aer, fie prin agitare, fie prin injectare de aer. Prin formarea bulelor de aer se mărește considerabil suprafața de separație lichid-aer, ceea ce duce la o mare creștere a energiei superficiale. Pentru a obține spume stabile, energia liberă superficială a sistemului după formarea spumei trebuie să fie mai mică decît energia superficială liberă inițială. Gradul de neudabilitate a materialului condiționează energia sa de aderare la bulele de aer, această energie fiind cu atît mai mare cu cît $\theta$ este mai mare; deci el poate fi luat în considerație pentru separare în cazul particulelor de dimensiuni mici. În stare naturală cărbunii nu au un grad de neudabilitate atît de mare şi de diferit în raport cu acela al sterilului. De aceea este necesar şi un adaus de reactivi (spumanţi, colectori, reactivi, modificatori) în scopul de a corecta aceste însuşiri. *Spumanţii* sînt substanţe capilare active heteropolare. Grupele polare cele mai des întîlnite sînt OH, COOH, CO, COC, $NH_2$. Grupa nepolară este un radical de hidrocarbură ciclică sau neciclică avînd, în general, şase atomi de carbon. Moleculele de spumant adsorbite la suprafaţa bulelor de aer se orientează cu partea polară spre tulbureală şi cu partea nepolară spre bulele de aer. Un spumant bun trebuie să îndeplinească următoarele condiţii: să producă scăderi importante ale tensiunii superficiale a apei la creşteri mici ale concentraţiei ei în spumant; să aibă o acţiune capilară activă puternică şi pe cît posibil neinfluenţabilă de substanţele existente în tulbureală; spuma rezultată să fie abundentă, cu rezistenţă suficientă pentru a reţine particulele, să colecteze particule de cărbune în cantităţi mari şi cît mai puţine particule de steril; să aibă un consum specific redus şi să fie ieftin de procurat. Principalii spumanţi folosiţi în procesul de flotaţie sînt: uleiul mediu rezultat din distilarea gudroanelor de la pirogenarea huilelor, uleiul de pin, fenoli, crezoli, alcooli superiori alifatici. Consumul de spumant este variabil între 30 şi 100 g/t cărbune. Colectorii sînt substanţe care produc colectarea cărbunilor în spumă. Sînt substanţe organice a căror parte polară are afinitate mare pentru materialul care urmează a fi flotat, adsorbindu-se pe suprafaţa sa şi formînd un înveliş cu partea nepolară spre tulbureală. La partea exterioară fiind înveliş nepolar materialul devine hidrofob, gradul de neudabilitate creşte ceea ce are ca efect o creştere a energiei de aderare la bulele de aer. Acţiunea colectorului este selectivă; ea se adresează numai cărbunelui, nu şi sterilului. Procesul de aderare a particulei la bula de aer cuprinde două etape: apropierea particulei de bulă datorită mişcărilor care sînt imprimate atît particulelor, cît şi bulelor, sub acţiunea forţelor care acţionează în sistem; subţierea şi ruperea stratului de apă dintre ele, rămînînd numai o pojghiţă de grosime mono- sau polimoleculară, cu o orientare pronunţată a dipolilor de apă. Colectorii se împart în două grupuri mari după modul cum se fixează pe suprafeţele particulelor de cărbune: colectori chimici şi uleiuri colectoare. Uleiurile colectoare sînt, în general, neutre; acţiunea lor se bazează, în special, pe adsorbţia la suprafaţă a materialului supus flotaţiei. Se utilizează produse petroliere, produse de la distilarea gudroanelor, uleiuri de parafină etc. Colectorii chimici pot fi anionici sau cationici, după cum ionul care acţionează la suprafaţa materialului este anion sau cation. Ionul acestor colectori se combină cu ionii de la suprafaţa cărbunelui. Din această categorie fac parte: xantaţii, sulfurile organice, compuşii piridinici etc. Colectorii chimici nu sînt însă utilizaţi în industria cărbunelui. Consumul specific de uleiuri colectoare în cazul flotării şlamului de cărbune este de peste 200 g/t cărbune. Reactivii modificatori au rolul să înlesnească, respectiv, să împiedice aderarea la spumă şi să înlăture acţiunea unor substanţe dăunătoare flotaţiei. Din această categorie fac parte: activanţii, depresanţii sau protectorii. Maşinile de flotaţie se pot împărţi în următoarele tipuri principale: maşini cu agitare mecanică (cu injecţie de aer comprimat); maşini cu agitare mecanică şi introducere de aer; maşini la care bulele de aer necesare formării spumei se produc datorită vidului. În general, maşinile de flotaţie sînt constituite din mai multe celule de flotaţie, dimensiunile celulelor fiind variabile şi putînd ajunge pînă la 2,5 $m^3$. Sînt preferate maşinile cu un număr mai mare de celule care fac posibile mai multe scheme de lucru (fig. 30). În fig. 31 şi 32 sînt prezentate schematic două maşini de flotaţie. Capacitatea de flotaţie a maşinilor variază de la un cărbune la altul şi este micşorată în cazul existenţei în cărbune a unui conţinut mare de argilă. Alimentarea se face cu şlam cu concentraţie 200—300 g/t care trebuie menţinută constantă. Consumul de ulei este 0,3—3 kg/l şi în general trebuie menţinut constant. Prin flotarea şlamului rezultă un material cu un conţinut sub 10 % steril numit „şlam A" care poate fi adăugat cărbunilor trimişi pentru cocserii şi material numit „şlam B" cu un conţinut sub 20 % steril, care poate intra în cărbunii energetici. Tulbureala evacuată are un conţinut de numai 25—30 % cărbune, restul fiind masă omogenă-steril.

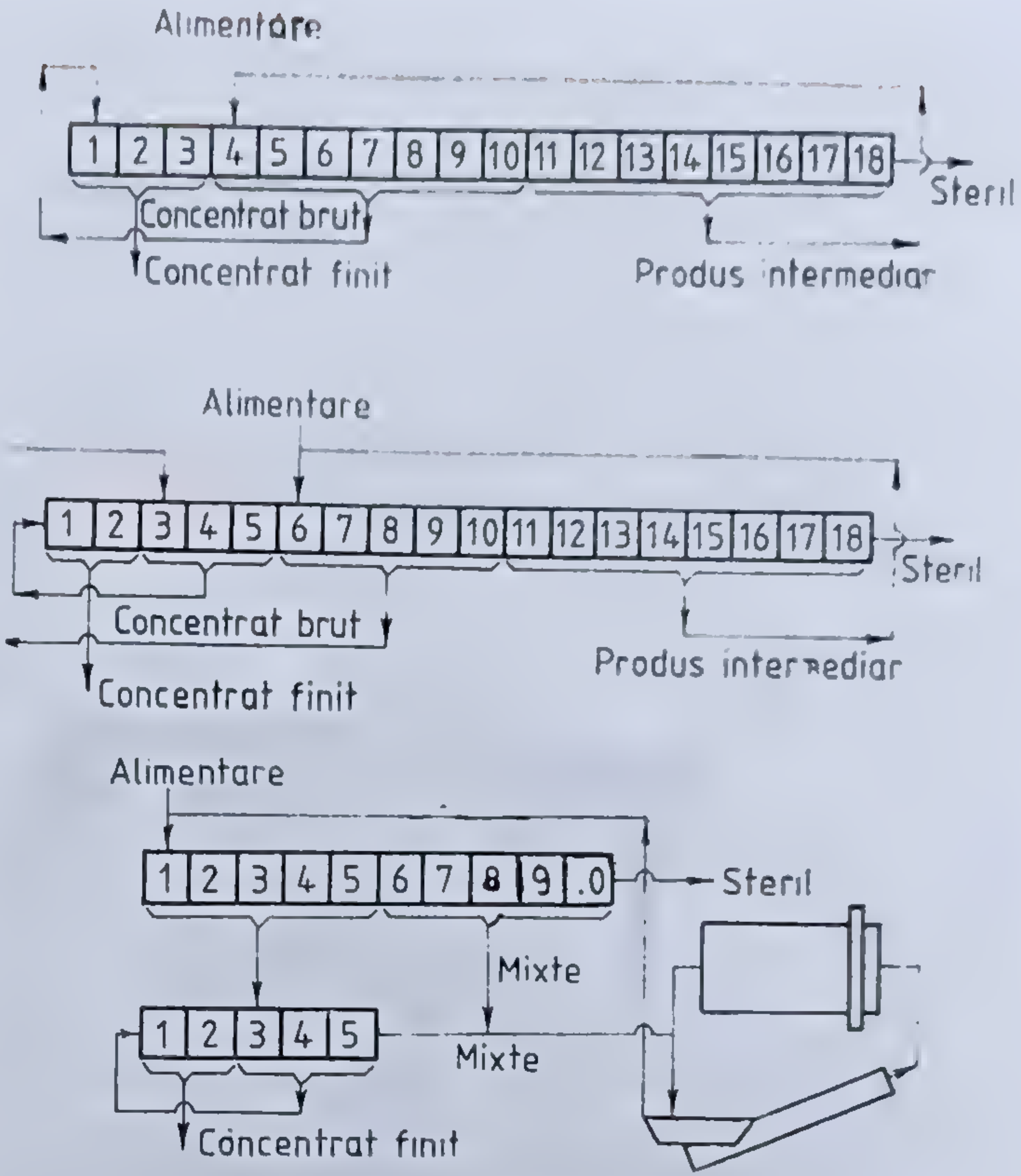


Fig. 30. Scheme de flotaţie.

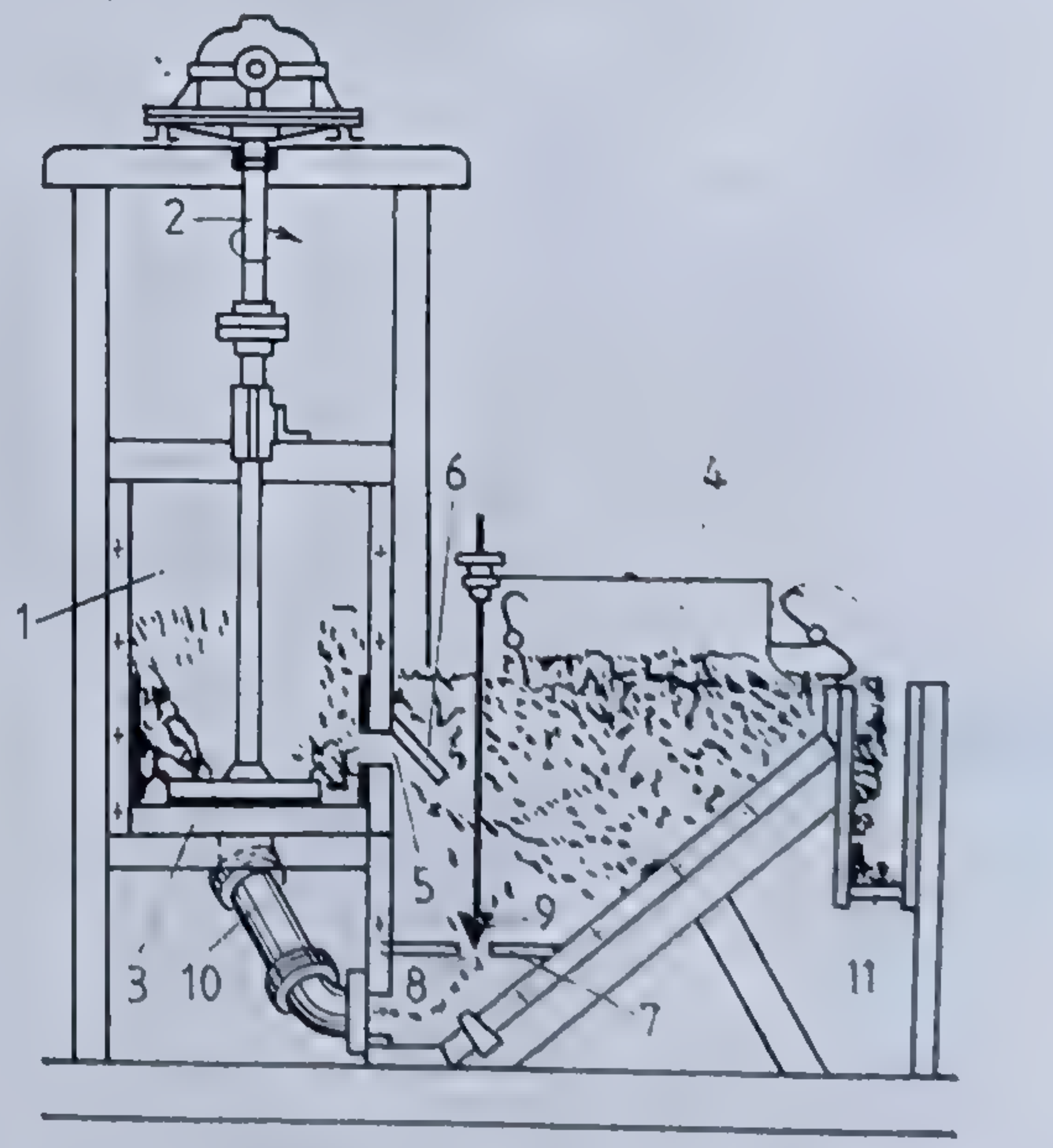


Fig. 31. Maşină de flotaţie M. S. Standard: *1* — vas; *2* — arbore; *3* — agitator; *4* — spaţiu de flotaţie; *5* — orificiu; *6* — clapotă; *7* — gură; *8* — orificiu; *9* — agitator.

Deci din procesul de flotaţie se recuperează o parte din cărbunele din şlam care conţine 40—50 % steril, evacuîndu-se un şlam cu peste 70 % steril. Separarea şlamului flotat şi uscarea lui se fac cu ajutorul unor filtre care reduc umiditatea şlamului la 50 %.

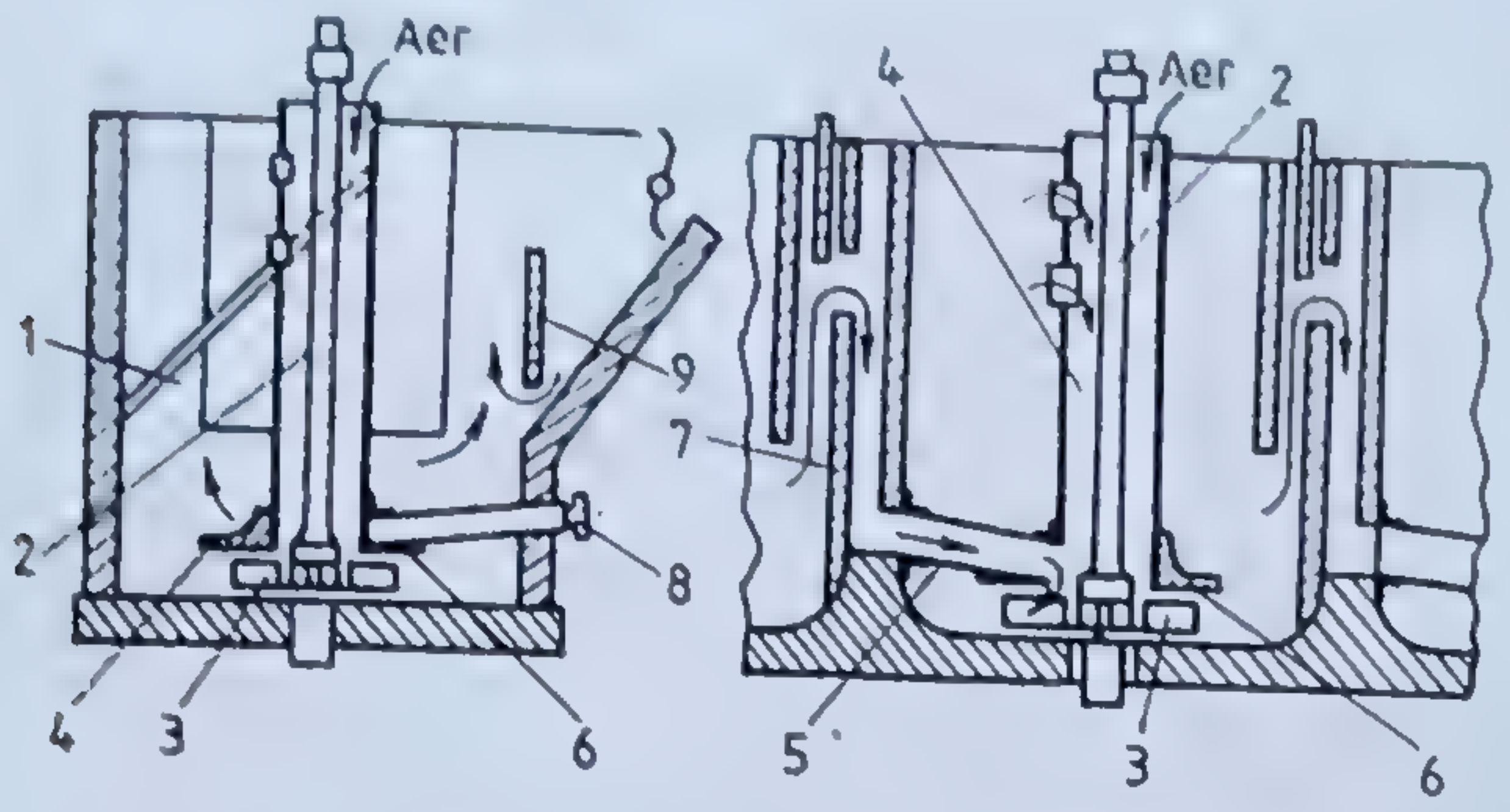


Fig. 32. Maşină de flotaţie IPROMIN:
1 — spaţiu de flotaţie; 2 — tub; 3 — distribuitor; 4 — tub; 5 — conductă de aer; 6 — cornier; 7 — perete despărţitor; 8 — conductă; 9 — perete despărţitor.

*EPURAREA APELOR DIN INDUSTRIA DE PREPARARE.* Toate instalaţiile care folosesc procedeele de preparare umede sînt mari consumatoare de apă, ceea ce ridică probleme atît din punctul de vedere al surselor de apă pentru alimentare, cît şi din punctul de vedere al evacuării apelor reziduale. Apele rezultate din procesele de preparare hidrogravimetrică şi flotaţie conţin cantităţi foarte mari de particule în suspensie, a căror captare este necesară, atît din punctul de vedere al pierderilor de cărbune, cît şi pentru a nu se distruge fauna şi flora rîurilor, datorită materialelor existente în suspensii în aceste ape. Separarea apei de produsele solide de dimensiuni mari este numită desecare şi se poate realiza pe site fixe sau mobile, în timpul transportului materialului umed pe benzi, sau în clasoare mecanice. Amestecurile de apă şi praf de cărbune sînt prelucrate în îngroşătoare (fig. 33) unde se separă pe de o parte un şlam utilizabil, iar pe de altă parte apa. Tot în acest scop pot fi utilizate şi conurile de decantare (fig. 34). Avînd în vedere că atît îngroşătoarele, cît şi conurile de decantare ocupă suprafeţe întinse, se utilizează cu mai multă eficacitate clasoarele centrifugale sau hidrocicloanele în care sedimentarea particulelor este accelerată. Pentru separarea de particule foarte fine se utilizează baterii de hidrocicloane. Tot în vederea separării particulelor de cărbune de lichid se foloseşte şi filtrarea. Filtrarea se realizează cu ajutorul filtrelor rotative cu vid (fig. 35) sau filtrelor presă (fig. 36). Problema recirculării apelor rezolvă în parte cerinţele mari de apă din industria preparării cărbunilor şi înlătură necesitatea unei epurări rapide şi înaintate a apelor reziduale. Totuşi

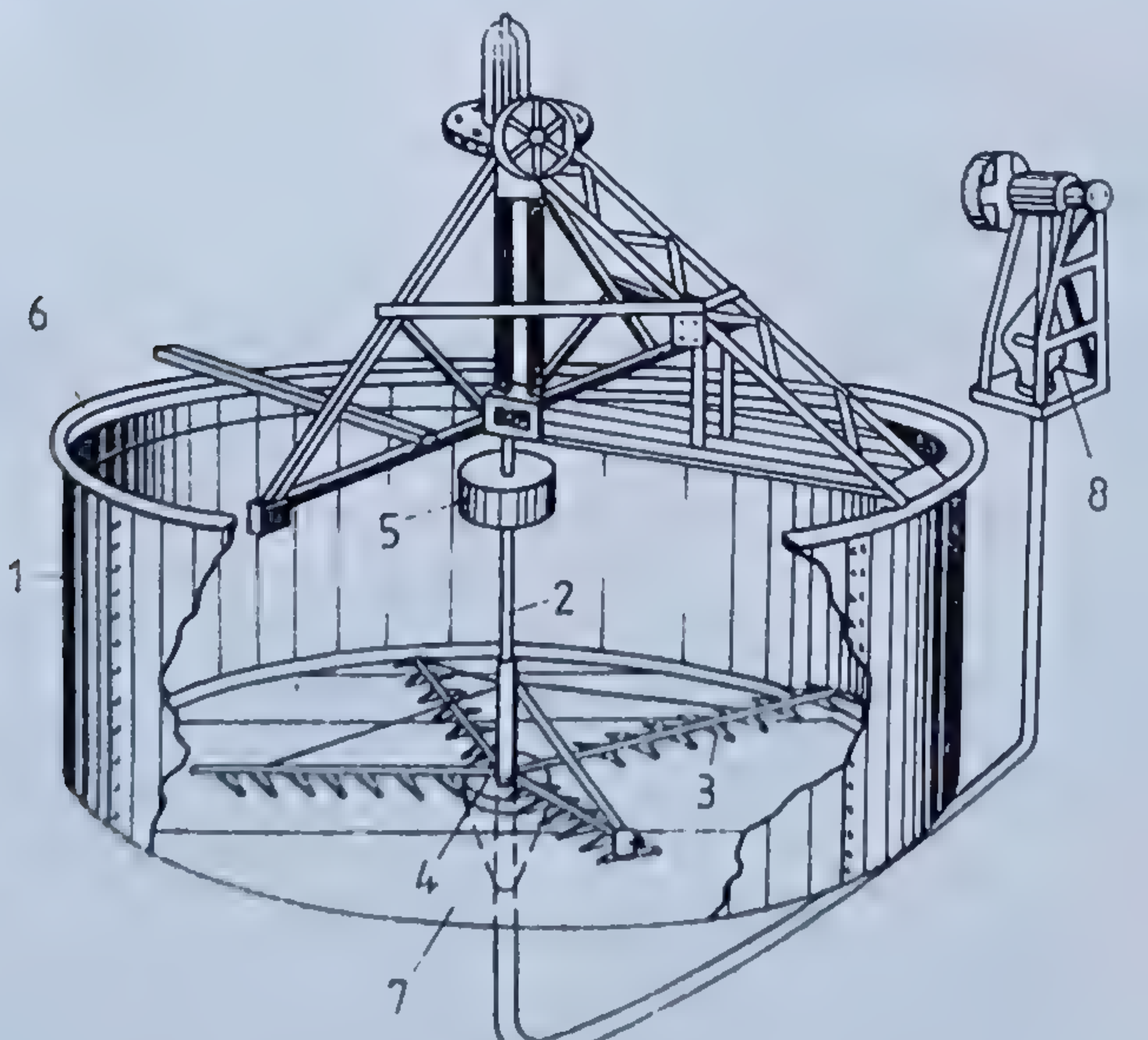


Fig. 33. Îngroşător:
1 — rezervor cu fundul înclinat către centru; 2 — arbore central; 3 — braţe care se rotesc datorită mişcării arborelui central; 4 — gura de evacuare; 5 — conducta de alimentare; 6 — evacuarea apei limpezi; 7 — palete; 8 — pompă de noroi.

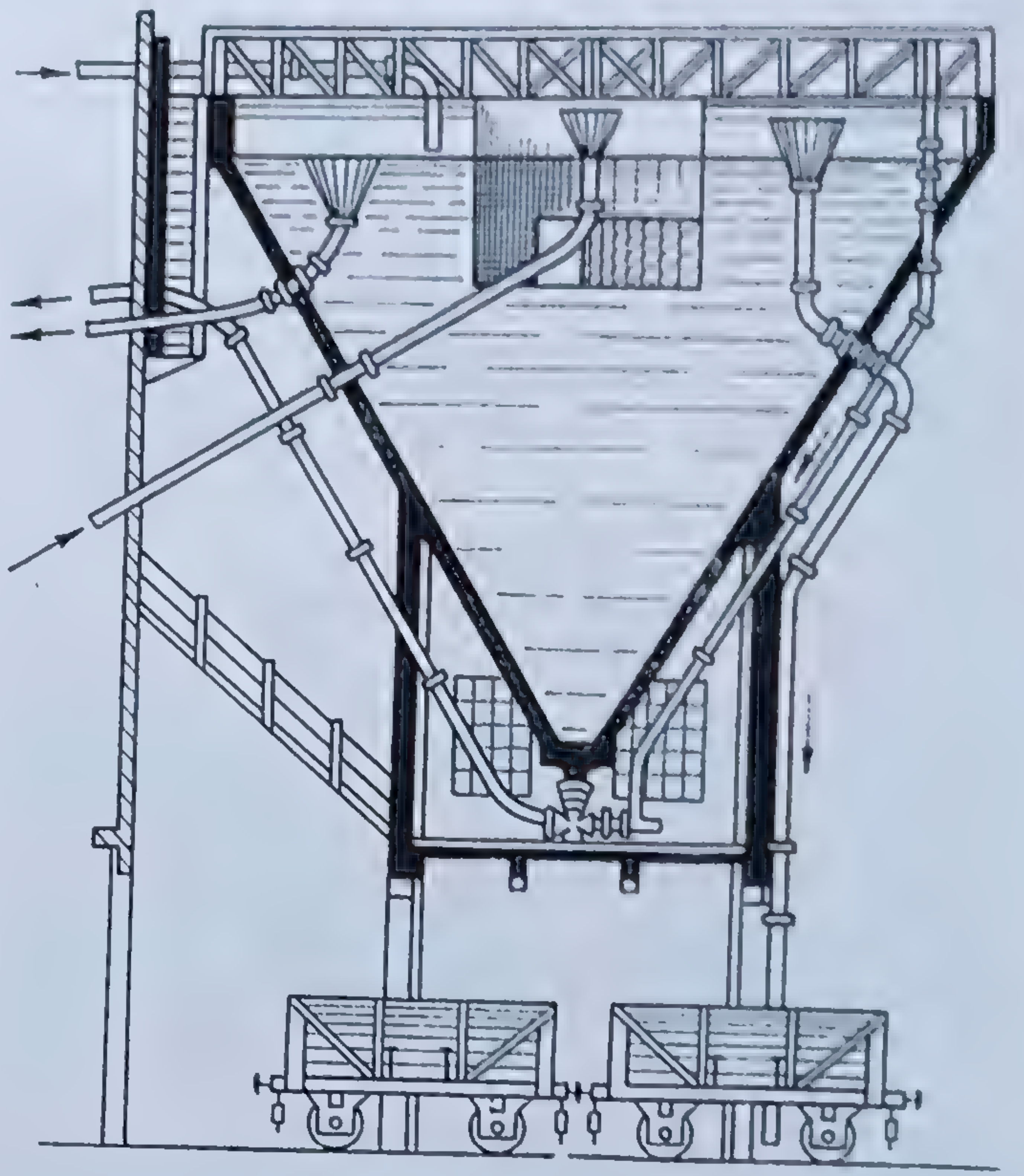


Fig. 34. Con de decantare.

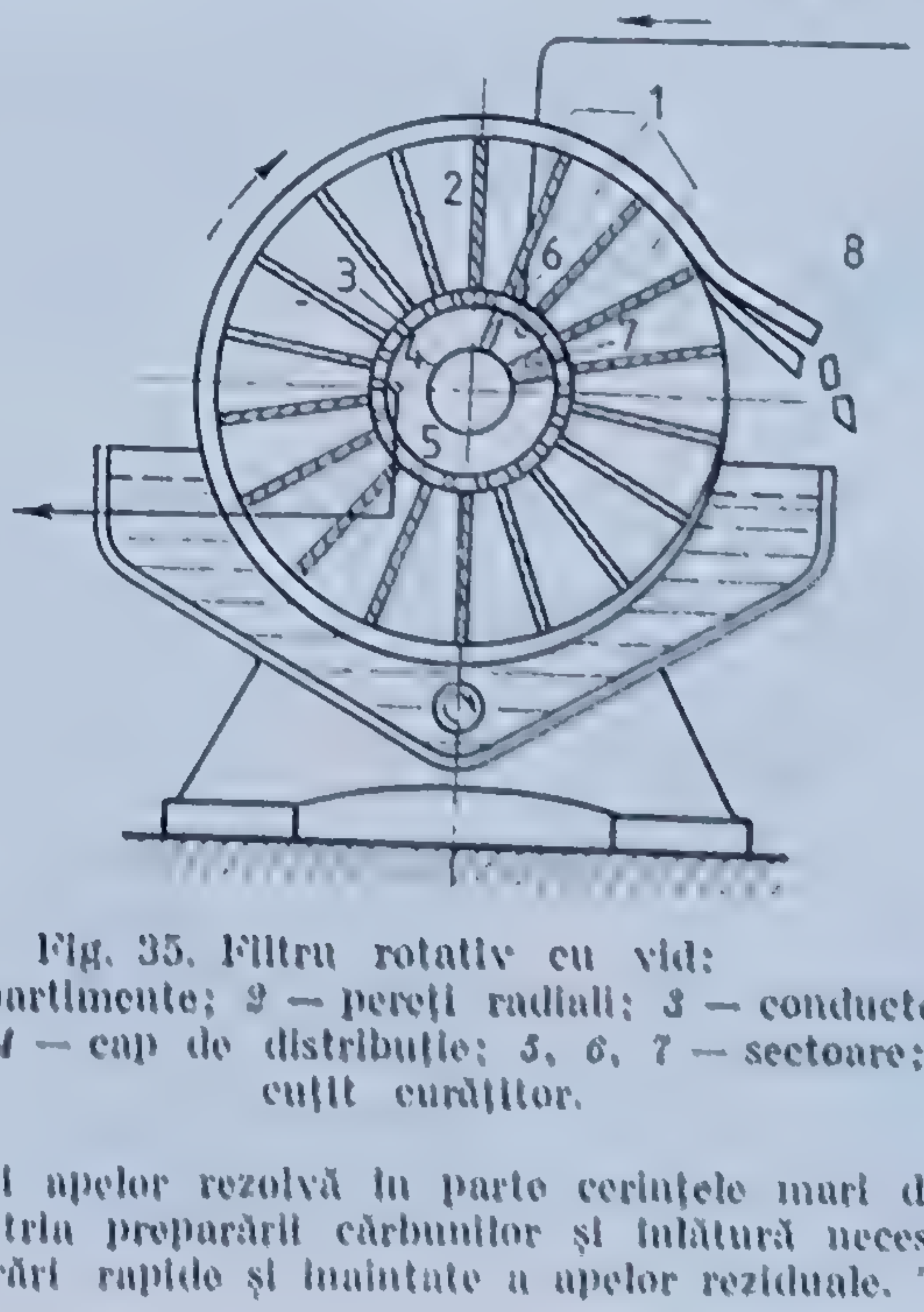


Fig. 35. Filtru rotativ cu vid:
1 — compartimente; 2 — pereţi radiali; 3 — conducte orizontale; 4 — cap de distribuţie; 5, 6, 7 — sectoare; 8 — cuţit curăţitor.

dacă această recirculare s-ar face un timp prea îndelungat fără introducerea de noi cantităţi de apă curată, cantitatea de particule în suspensie în apele din instalaţii ar creşte considerabil şi le-ar face inutilizabile. Din această cauză este necesar ca, din timp în timp, să se elimine o anumită cantitate de apă care urmează să fie evacuată în rîurile din apropierea instalaţiei şi trebuie supusă epurării. Această epurare se face în bazine de sedimentare de diverse tipuri în care se adaugă reactivi floculanţi foarte activi, care să mărească considerabil viteza de sedimentare a particulelor. Este absolut necesară epurarea acestor ape înainte de deversarea în rîuri, deoarece ele pot aduce prejudicii faunei şi florei acestora.

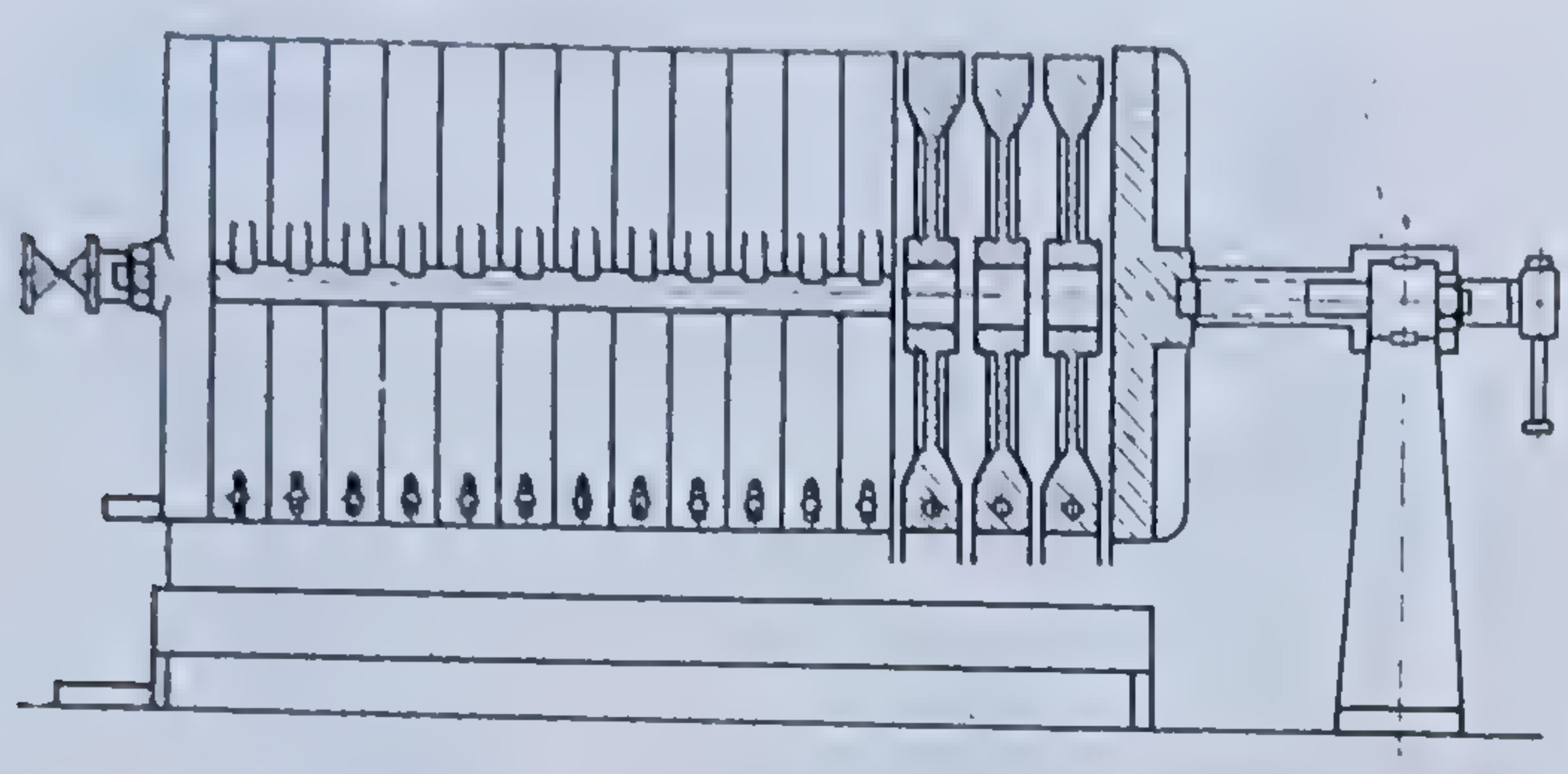


Fig. 36. Filtru presă.

## POSIBILITĂŢI DE ÎMBUNĂTĂŢIRE A CALITĂŢII LIGNIŢILOR ROMÂNEŞTI

**Caracteristicile generale ale lignitului românesc.** Ligniţii româneşti sînt zăcăminte formate în majoritate în Neogen: Sarmaţian, Ponţian, Dacian şi Romanian, în condiţii limnice. Materialul de plantă de provenienţă este format, în special, din conifere, foioase şi ierburi. Zăcămintele prezintă intercalaţii de steril preponderent de natură argiloasă, cu incluziuni de pirită, oxizi de fier hidrataţi, cuarţ etc. Exploatarea mecanizată şi condiţiile carbogeneratoare duc la obţinerea unui cărbune serios impurificat cu steril. Gradul redus de carbonificare se caracterizează prin reţinerea unei cantităţi destul de mari de umiditate, peste 30 %, atît pentru cărbunii cu structură pămîntoasă — ligniţi moi, — cît şi pentru cei cu structură xiloidă. Analizele chimico-tehnice efectuate curent pentru ligniţii româneşti indică o variaţie a umidităţii, cenuşii şi puterii calorifice între limitele prezentate în tabelul 4. Din tabel reiese variaţia foarte mare a calităţii acestor cărbuni inferiori, în ceea ce priveşte conţinutul de umiditate şi cenuşă, care se repercutează asupra puterilor calorifice, valorile maxime ale acesteia întîlnindu-se rar în cărbunele brut extras din carieră. Creşterea gradului de carbonificare duce la restrîngerea domeniului de variaţie a umidităţii şi la o scădere generală a umidităţii totale, conţinutul de cenuşă nefiind afectat. Se menţine variaţia mare a puterii calorifice inferioare deoarece, deşi scade variaţia umidităţii, creşte puterea calorifică a masei organice. Această neomogenitate produce dificultăţi în exploatarea cazanelor de abur. În afara variaţiei caracteristicilor chimico-tehnice, ligniţii prezintă, de asemenea, diferenţe în structura masei organice, datorită atît materialului carbogenerator şi condiţiilor de zăcămînt în stadiul diagenetic, cît şi modificărilor produse prin procesul de carbonificare. Acestea se reflectă în variaţia raportului dintre componenţii cu structură lemnoasă şi cei humocoloidali la ligniţii din diferite zăcăminte, cît şi pe sorturi granulometrice. În tabelul 5 este redat conţinutul de componenţi xiloidici din masa organică a ligniţilor de Rovinari şi Cîmpulung, pe clase granulometrice. Se menţionează că valorile din tabel sînt valori medii pentru mai multe probe din exploatare.

*Tabelul 4*

**Caracteristicile chimico-tehnice ale unor ligniţi comparativ cu cărbunii bruni de Comăneşti**

| Caracteristica / Bazinul | Umiditatea $W_t^i$, % | | | Cenuşa $A^{anh}$, % | | | Puterea calorifică $Q_i^i$, MJ/kg | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | min | max | med | min | max | med | min | max | med |
| Motru — Rovinari | 25 | 50 | 38 | 30 | 60 | 40 | 3,35 | 10,46 | 5,86 |
| Cîmpulung | 20 | 40 | 30 | 25 | 50 | 35 | 5,02 | 12,55 | 7,95 |
| Comăneşti | 12 | 25 | 18 | 30 | 50 | 45 | 6,28 | 15,9 | 9,21 |

*Tabelul 5*

**Variaţia conţinutului de componenţi xiloidici pentru ligniţii din bazinele Rovinari şi Cîmpulung**

| Bazinul minier | Sort Component, % vol | Cărbune brut | Fracţii granulometrice, mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 0,5—1 | 1—2 | 2—5 | 5—8 |
| Rovinari | Componenţi xiloidici | 27,11 | 22,41 | 22,20 | 51,81 | 50,40 |
| | Rest componenţi organici | 37,77 | 39,44 | 54,10 | 25,16 | 27,60 |
| | Substanţă minerală | 35,12 | 38,15 | 23,70 | 23,04 | 22,00 |
| Cîmpulung | Componenţi xiloidici | 41,80 | 26,04 | 33,03 | 75,22 | 72,84 |
| | Rest componenţi organici | 33,10 | 29,19 | 34,09 | 11,69 | 12,00 |
| | Substanţă minerală | 25,10 | 44,77 | 32,88 | 13,09 | 15,16 |

**Comportarea lignitului la absorbţia de apă.** Datorită structurii de gel a masei organice, cu un conţinut mare de grupe marginale bogate în oxigen sub forma grupărilor —OH, —COOH, precum şi porozităţii relativ mai ridicate, cărbunii inferiori prezintă o tendinţă pronunţată de reţinere a apei. Capacitatea de reţinere a apei de către cărbuni depinde de o serie de factori, dintre care mai importanţi sînt: gradul de carbonificare, granulaţia (respectiv, suprafaţa liberă a particulelor), compoziţia petrografică a masei organice, conţinutul de steril şi natura acestuia. Astfel, cu cît creşte gradul de carbonificare scade capacitatea de a reţine apă. Reţinerea apei scade cu creşterea granulaţiei, cu creşterea ponderii componenţilor gelifiaţi ai masei organice şi cu creşterea conţinutului de steril argilos. Din punct de vedere cantitativ, aceste afirmaţii sînt ilustrate în tabelul 6, respectiv în fig. 37.

*Tabelul 6*

**Variaţia umidităţii maxime absorbite la ligniţi şi cărbuni bruni, în funcţie de rang şi sorturi granulometrice, %**

| Sort granulometric : cărbune % $C^{mc}$ | Rovinari 60 | Cîmpulung 62 | Comăneşti 70 |
|---|---|---|---|
| 0— 0,5 mm | 63,0 | 62,0 | 45,2 |
| 0,5— 1 mm | 59,0 | 58,1 | 38,2 |
| 1— 3 mm | 49,1 | 48,5 | 34,9 |
| 3— 5 mm | 41,4 | 40,4 | 29,1 |
| 5—10 mm | 35,4 | 31,7 | 17,7 |
| peste 10 mm | 32,3 | 29,8 | 14,2 |

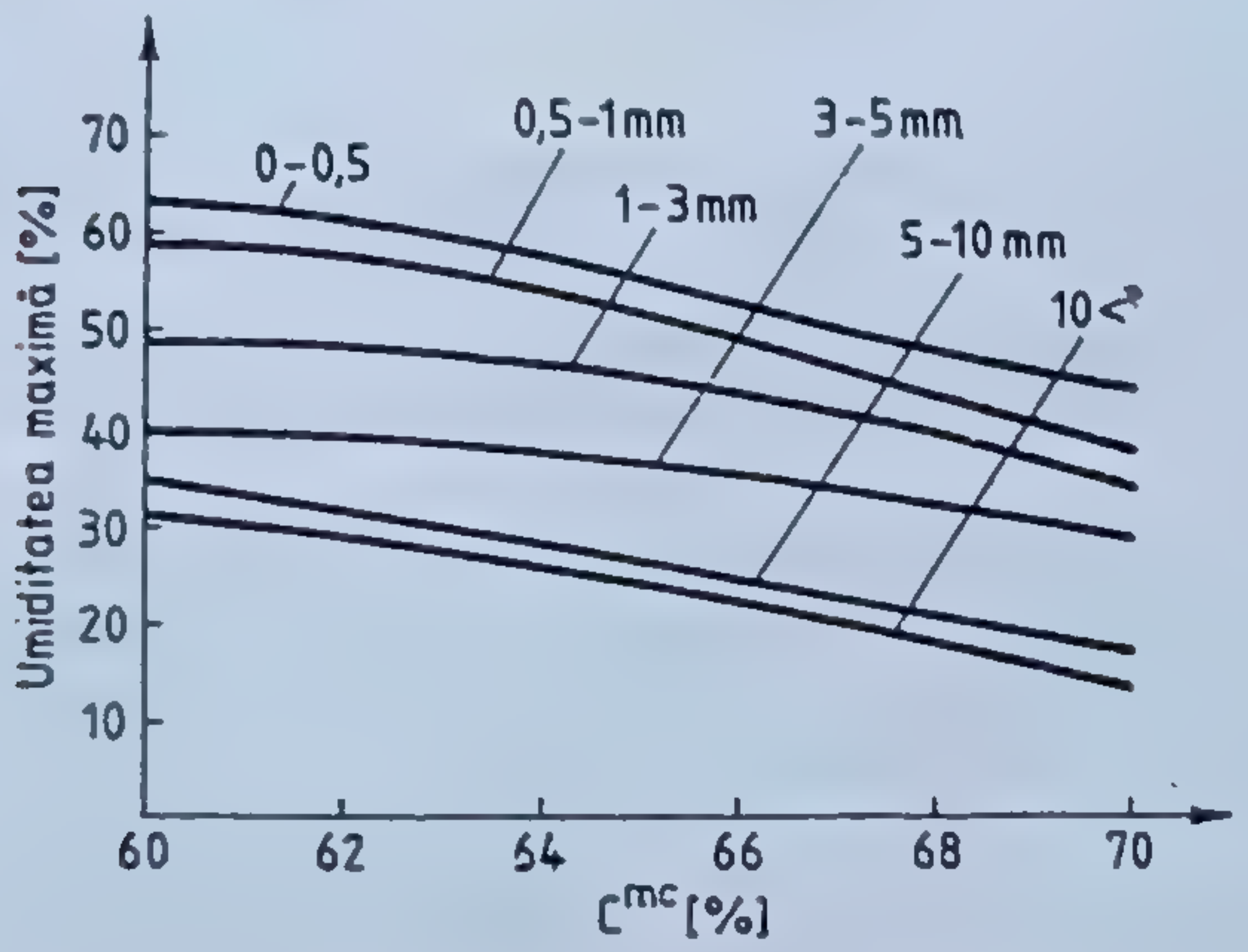


Fig. 37. Variaţia umidităţii maxime la cărbuni de ranguri diferite, în funcţie de granulaţie.

Se observă astfel, pentru sorturile mici, valori ale conţinutului de umiditate totală de peste 50% la ligniţi, care, în cazul ţării noastre, constituie baza de combustibil solid utilizat în termocentrale. Îndepărtarea acestei fracţii de mărunt (sub 5 mm) prin clasare volumetrică, are avantajul de a elimina o bună parte din steril şi din umiditate cu o pierdere relativ redusă de masă organică (numai 7 %). Cărbunele rămas ar reprezenta cca 85% din cel recepţionat de la mină şi ar avea o umiditate de maxim 35% şi un conţinut de cenuşă de maxim 38%.

**Sortarea volumetrică.** Rezultatele clasării volumetrice a lignitului din bazinul Olteniei, pentru granulaţiile uzuale recepţionate, sînt prezentate în tabelul 7, în care se precizează şi conţinutul de cenuşă şi puterea calorifică a fiecărei fracţii. Totuşi clasarea volumetrică prezintă o serie de dezavantaje care o fac improprie, ca metodă de îmbunătăţire a calităţii ligniţilor, din următoarele motive: eliminarea fracţiilor fine (sub 5 mm) este dificilă în cazul cărbunelui umed cu steril preponderent argilos, deoarece duce la colmatarea sitelor, la un randament redus de sitare şi la opriri dese ale instalaţiei; puterea calorifică nu creşte decît cu maxim 10 % din valoarea iniţială, deci mult prea puţin; nu se valorifică integral masa combustibilă extrasă.

*Tabelul 7*

**Caracteristicile cărbunelui din bazinul Olteniei clasat volumetric**

| Clasa granulometrică mm | Recuperat simplu % | Recuperat cumulat % | $W_t^i$ % | $A^{anh}$ % | $Q_i^i$ MJ/kg |
|---|---|---|---|---|---|
| peste 30 | 10—15 | 10—15 | 44—45 | 30—33 | 6,9—7,3 |
| 10—30 | 40—55 | 60—70 | 44—45 | 38—42 | 6,1—6,5 |
| 1—10 | 10—20 | 75—90 | 42—44 | 52—55 | 4,1—4,6 |
| sub 1 | 10—25 | 100 | 40—42 | 52—56 | 3,7—4,1 |

**Posibilităţi de clasare densimetrică — curbe de spălare.** Încercările de clasare densimetrică a cărbunilor din bazinul Olteniei au dus la obţinerea rezultatelor prezentate în tabelul 8, pe baza cărora s-au trasat curbele din fig. 38 şi curba puterii calorifice din fig. 39. Acestea scot în evidenţă susceptibilitatea redusă de îmbunătăţire a calităţii prin spălare, deoarece pentru obţinerea unui cărbune cu cca 30 % $A^{anh}$ şi cu putere calorifică de 7,328 MJ/kg (1 750 kcal/kg) se recuperează numai 73 % din cărbune, aruncînd 27 % steril cu putere

*Tabelul 8*

**Caracteristici obţinute la clasarea densimetrică a cărbunilor din bazinul Olteniei**

| Sortul densimetric g/cm³ | Recuperat $v_i$ % | Recuperat cumulat $v_{i-1}+v_{i/2}$ % | Cenuşă la $v_i$ $A^{anh}$ % | Cenuşă la spălat $C_{1-i}$ % | Cenuşă la steril $b_i$ % | Putere calorifică inferioară MJ/kg | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | recuperat simplu | spălat cumulat | steril |
| cărbune brut | 100,0 | — | 30,2 | — | — | 6,068 | — | — |
| sub 1,3 | 8,0 | 4,0 | 10,9 | 10,9 | 41,66 | 10,847 | 10,847 | 5,650 |
| 1,3—1,5 | 45,4 | 30,7 | 18,4 | 17,27 | 54,32 | 8,709 | 9,027 | 4,349 |
| 1,5—1,7 | 13,8 | 60,3 | 48,0 | 23,58 | 71,19 | 4,792 | 8,156 | 2,674 |
| 1,7—1,9 | 12,2 | 73,3 | 60,8 | 20,30 | 77,35 | 2,770 | 7,328 | 1,783 |
| 1,9—2,0 | 0,6 | 84,2 | 72,0 | 33,01 | 82,00 | 1,674 | 6,717 | 1,201 |
| steril | 11,0 | 80,0 | 82,3 | — | 82,3 | — | — | 0,816 |

calorifică de 1,8 MJ/kg (430 kcal/kg), deci se pierde 10 % din masa combustibilă. În afara acestui aspect destul de dezavantajos economic, are loc şi o creştere a umidităţii totale a sortului recuperat, care poate merge pînă la 50 %. Cantitatea de apă absorbită în plus va necesita consum de căldură suplimentar pentru uscare, deci va rezulta un randament energetic redus. Apar, de asemenea, dificultăţi în procesul de măcinare deoarece creşte ponderea componenţilor xiloidici şi elasticitatea acestora. Pe baza celor prezentate se poate trage concluzia că nici spălarea nu reprezintă o metodă avantajoasă de îmbunătăţire a calităţii cărbunelui destinat arderii, de aceea a fost studiată posibilitatea creşterii puterii calorifice a lignitului prin uscare.

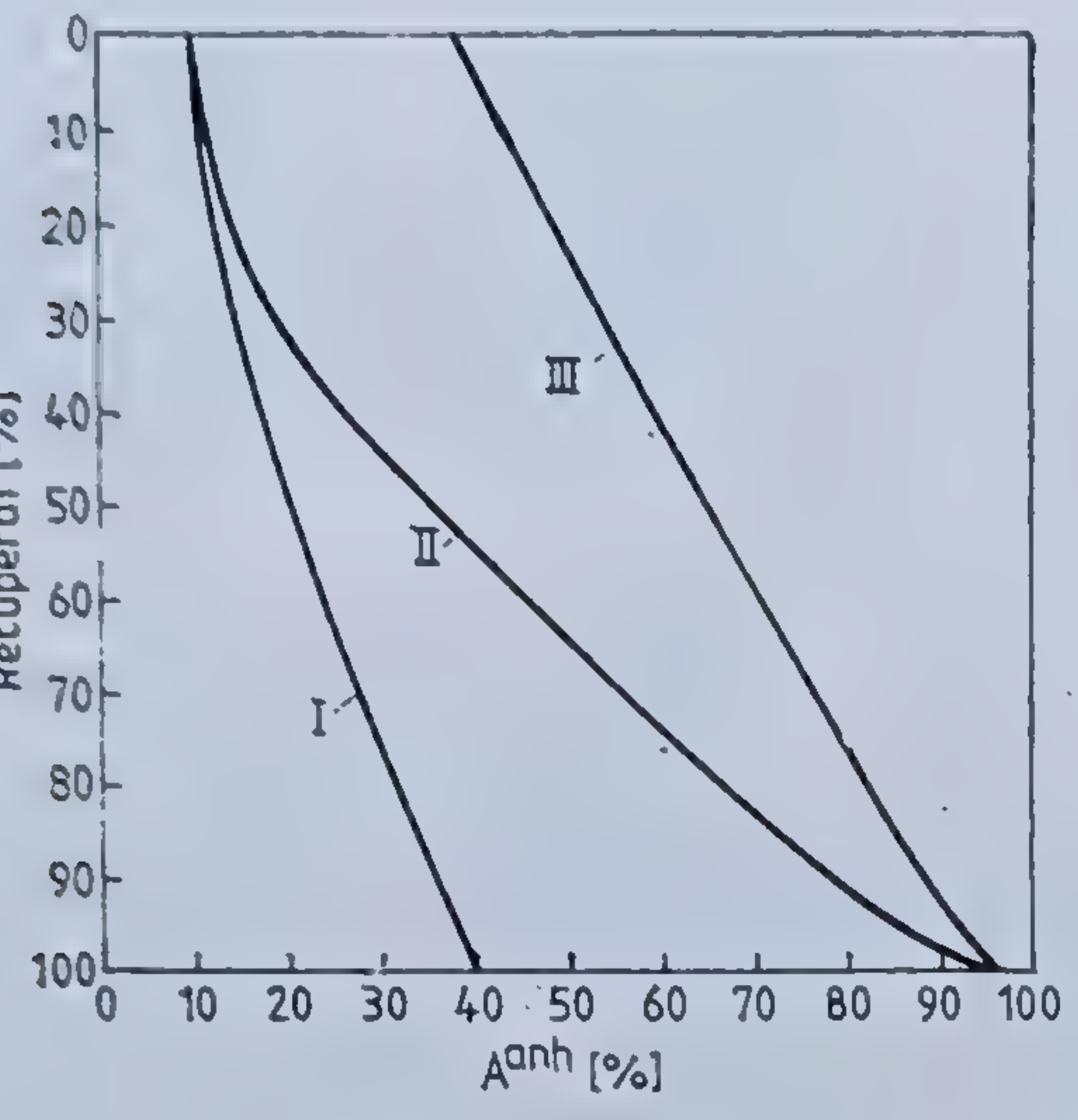


Fig. 38. Curbe de spălare (lignit Oltenia):
I — curba elementară; II — curba integrală; III — curba sterilului.

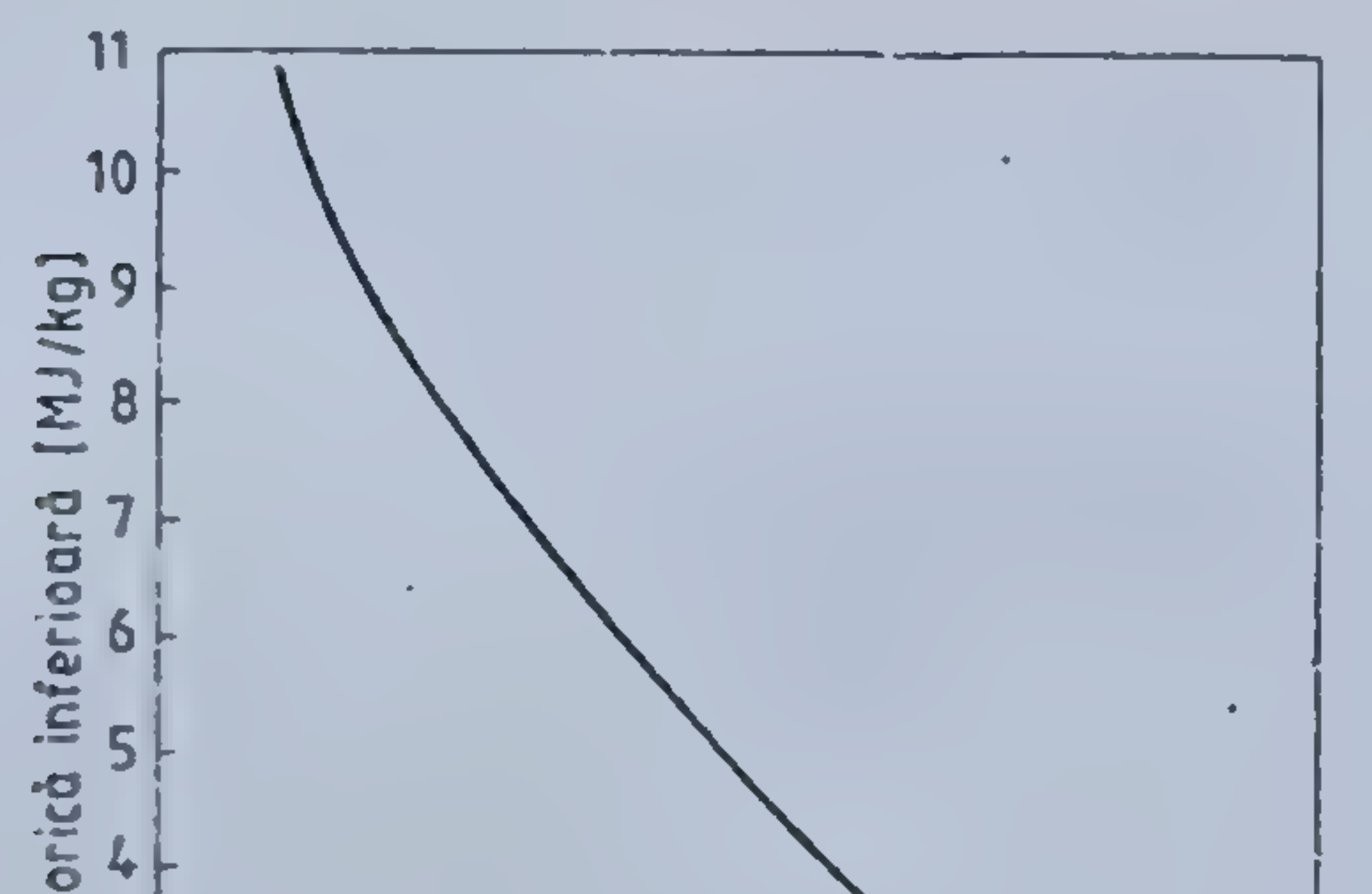


Fig. 39. Variaţia puterii calorifice a recuperatorului şi a sterilului în funcţie de cenuşa acestora.

**Uscarea.** Uscarea prezintă avantajele de a utiliza integral masa combustibilă extrasă şi de a duce la creşterea coeficientului de măcinabilitate. În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele obţinute la cercetarea diferitelor aspecte legate de uscarea cărbunilor. Componenţii petrografici ai lignitilor sînt sensibili la uscare; se produce fisurarea, mai accentuată, la gelinit, dar şi în componenţii ulminit şi texto-ulminit, în funcţie de temperatură şi timp. Aceasta conduce la fracturarea bucăţilor de cărbune şi la creşterea măcinabilităţii. Eliminarea apei duce la o creştere a conţinutului de oxigen, dar mai ales de carbon şi hidrogen, elementele combustibile ale cărbunelui. Aceste creşteri sînt prezentate în fig. 40 pentru conţinuturi de cenuşă variind de la 35 % pînă la 60 %. Creşterea acestora, ca şi eliminarea efortului caloric necesar evaporării apei, duc la creşterea puterii calorifice, aşa cum reiese şi din fig. 41. Pentru a realiza uscarea se consumă o parte din cărbunele brut (umed) la obţinerea gazelor arse necesare. Consumul de cărbune creşte cu atît mai mult cu cît umiditatea iniţială a cărbunelui este mai mare. În fig. 42 este redată variaţia cantităţii totale de cărbune umed necesară pentru obţinerea unui kg de cărbune uscat, cu umiditate de 20 %, iar în fig. 43 este redat consumul de lignit ars numai pentru îndepărtarea apei, în funcţie de conţinuturile de cenuşă şi de umiditate ale acestuia. Comparînd rezultatele prezentate în grafice, se pot trage următoarele concluzii:

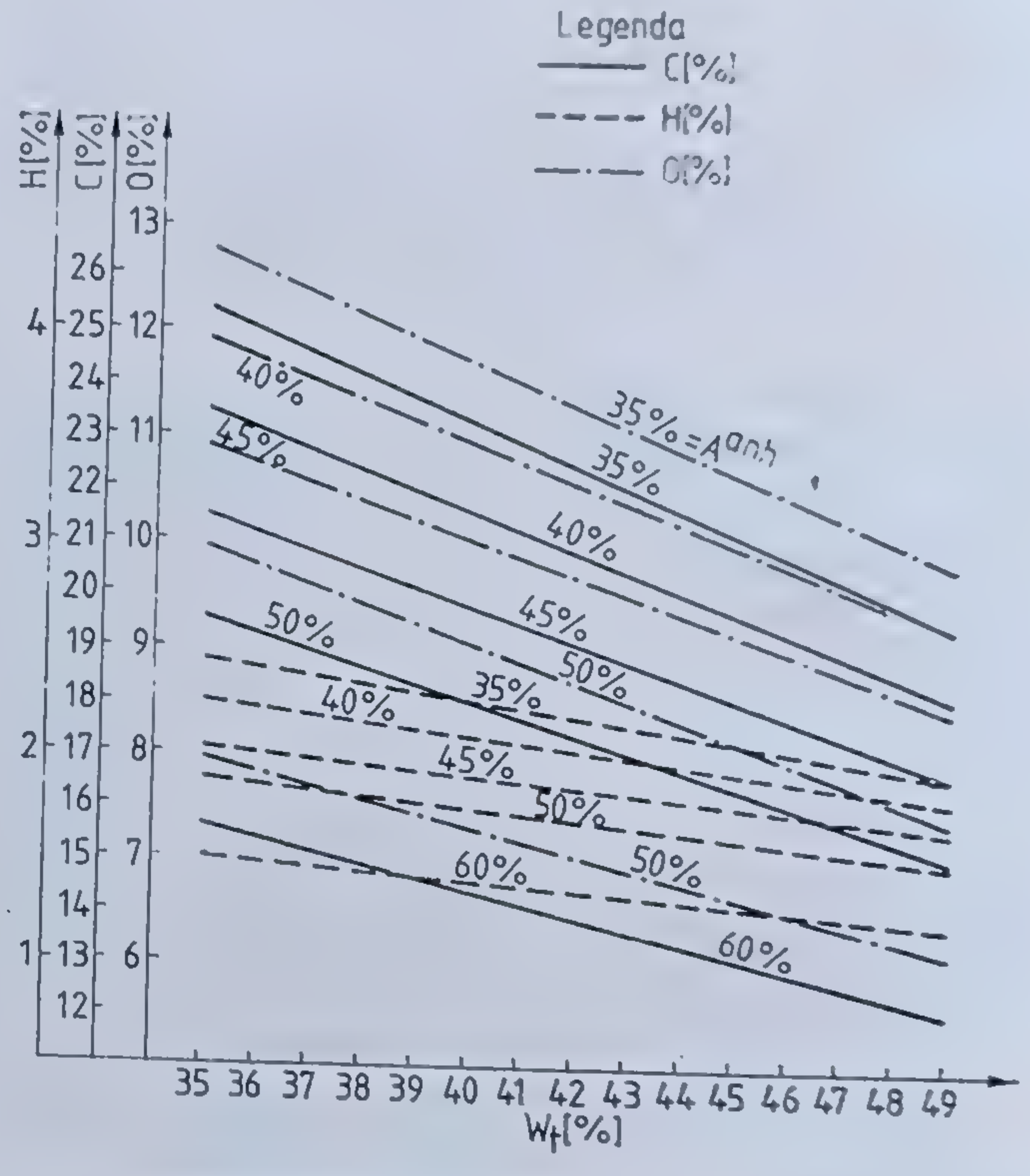


Fig. 40. Variaţia conţinutului de carbon, hidrogen şi oxigen pentru cărbunii din bazinul Oltenia.

— este posibilă obţinerea unui cărbune cu puterea calorifică inferioară de 6,6—7,1 MJ/kg (1 600—1 700 kcal/kg) din cărbune de cea mai slabă calitate, cu putere calorifică de 3,35 MJ/kg (800 kcal/kg), prin uscare de la umiditatea de 50 % la umiditatea de 20 %;
— conţinutul de carbon al probei iniţiale creşte de la 12 % la 20 %, cel de hidrogen de la 1,04 % la 1,9 %;
— compoziţia petrografică nu se modifică şi se îmbunătăţeşte coeficientul de măcinabilitate;
— din 2 200 kg de cărbune cu putere calorifică de 3,35 MJ/kg (800 kcal/kg) se pot obţine 1 000 kg cărbune cu putere calorifică de 6 7 MJ/kg (1 600 kcal/kg), ceea ce reprezintă 90 % din cantitatea de energie extrasă concentrată într-o masă ce reprezintă 50 % din masa iniţială.

Uscarea cărbunelui se poate face în uscătoare în strat fluidizat la viteza minimă de fluidizare. Pentru a stabili un timp şi o temperatură optime de uscare s-a efectuat un studiu al

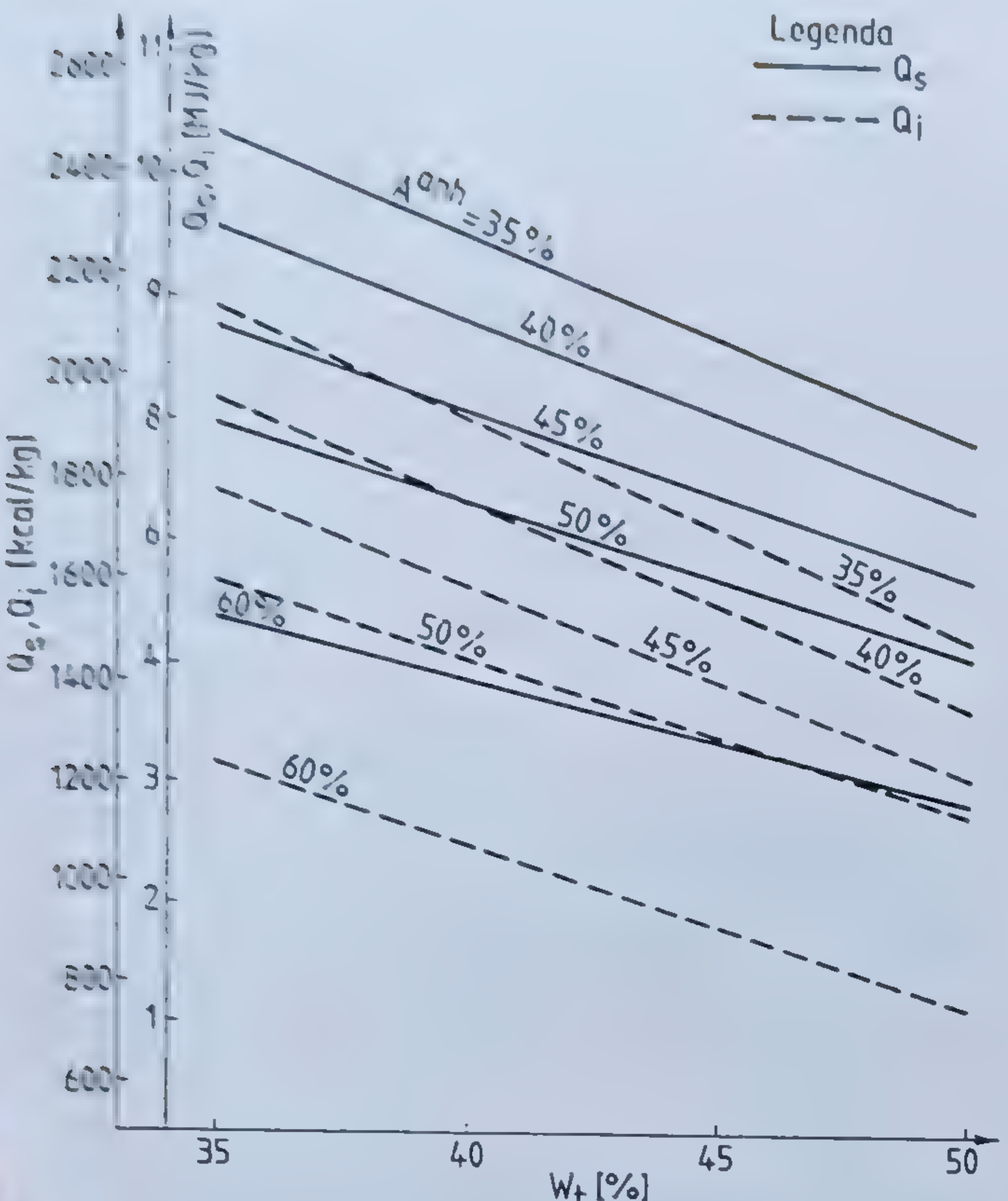


Fig. 41. Variaţia puterilor calorifice superioare şi inferioare a cărbunilor din bazinul Oltenia în funcţie de conţinutul de umiditate şi cenuşă.

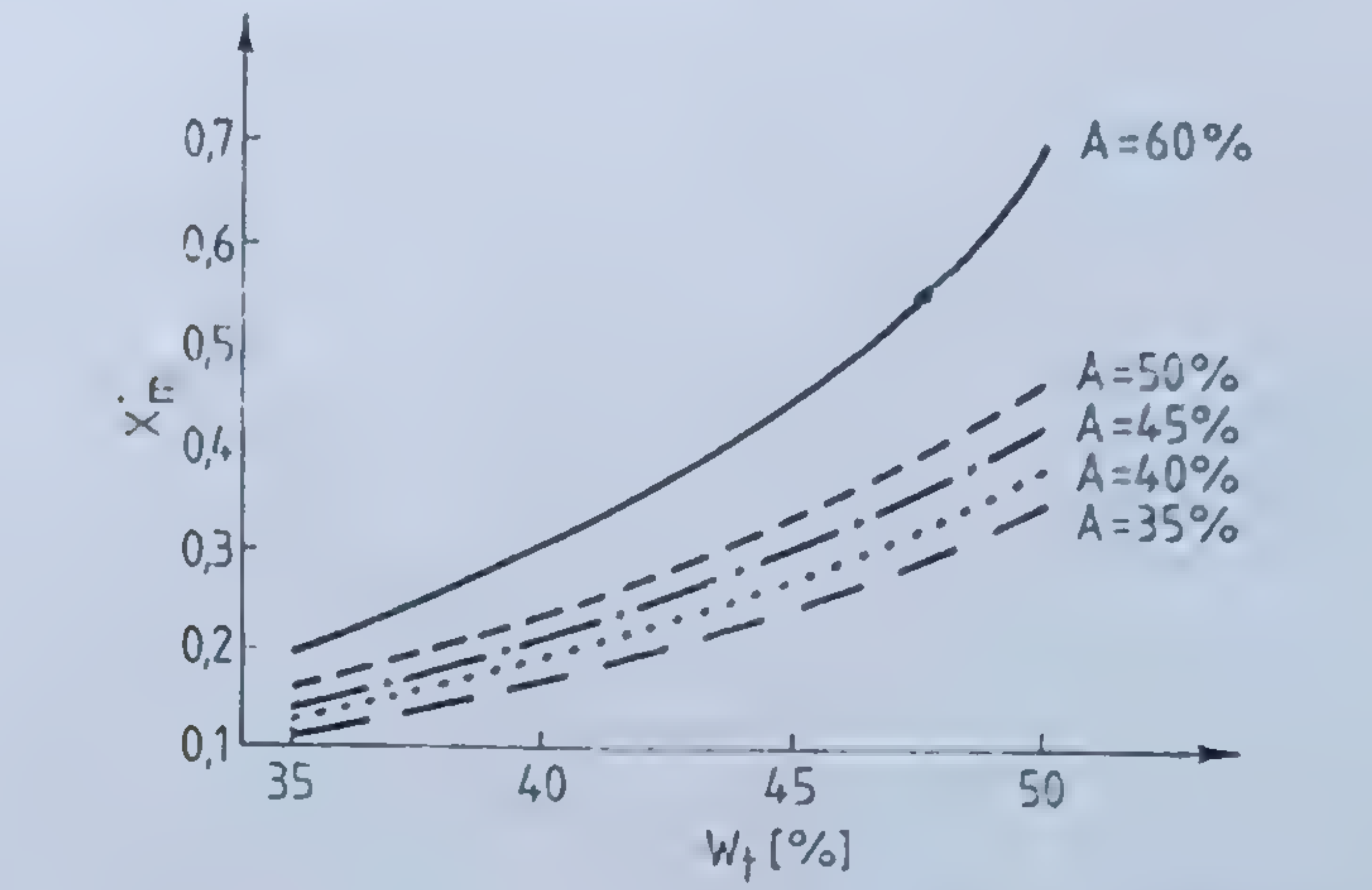


Fig. 43. Lignit brut ars ($\eta$ = 80 %) pentru îndepărtarea apei, pînă la $w_t$ = 20 %, în funcţie de umiditatea şi cenuşa acestuia.

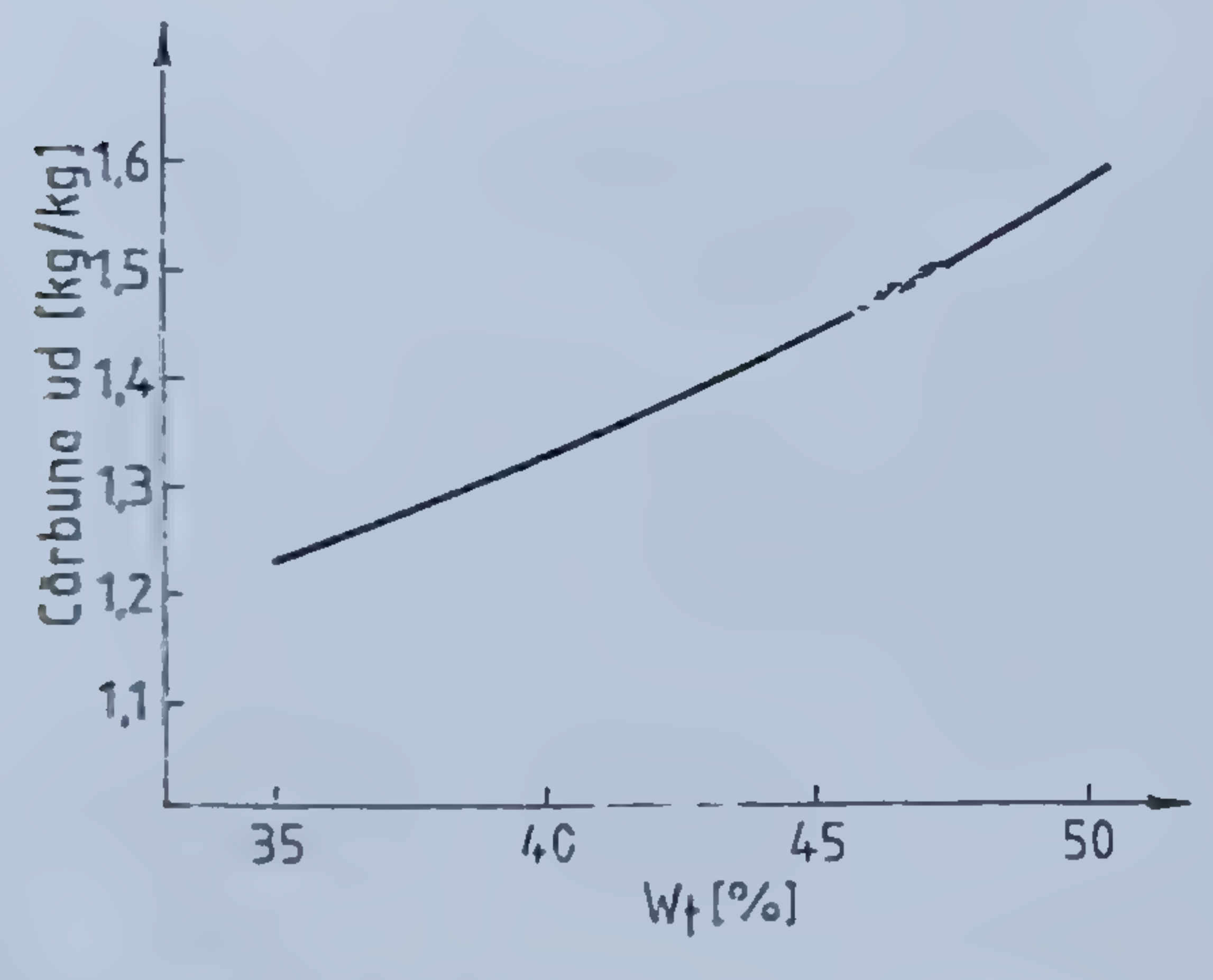


Fig. 42. Consumul de lignit brut pentru obţinerea a 1 kg lignit uscat, la $w_t$ = 20 %, în funcţie de umiditate.

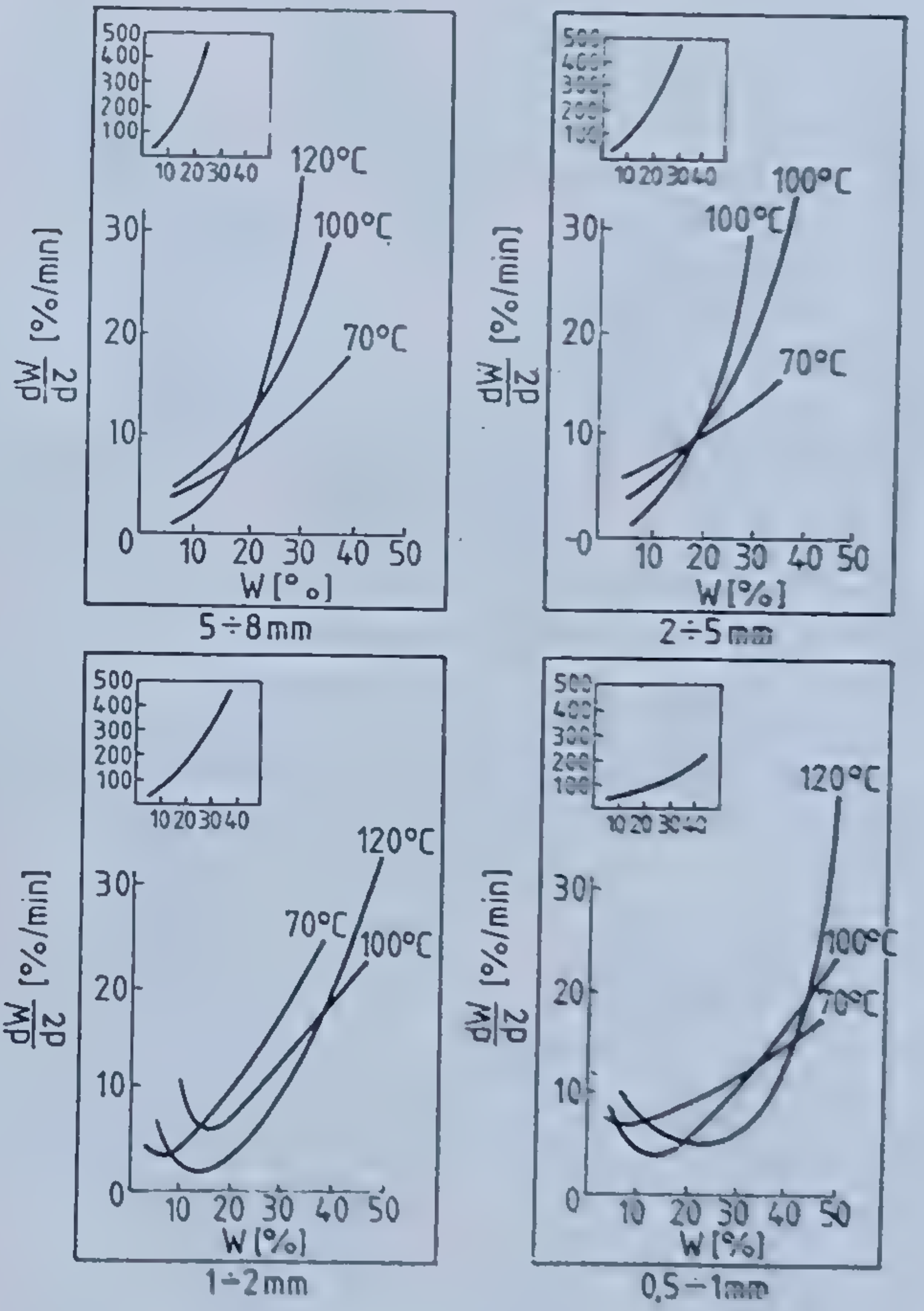


Fig. 44. Influenţa umidităţii asupra vitezei de uscare la cărbunii de Rovinari.

variaţiei vitezei de uscare în funcţie de sorturile granulometrice, de umiditate şi de temperatura agentului de uscare, pentru ligniţii din bazinele Rovinari şi Cîmpulung. În fig. 44 şi 45 este redată variaţia vitezei de uscare în funcţie de umiditate, pe sorturi granulometrice pentru temperaturi ale agentului de uscare variind de la 70°C la 120°C, pentru cărbunele de Rovinari. Exprimarea vitezei de uscare se face în procente prin raportare la timp, exprimat în minute, în fig. 44 şi, respectiv în kg/m²s, prin raportare la suprafaţa de uscare, în fig. 45. Fig. 46 şi 47 prezintă variaţia vitezei de uscare, pentru lignitul de Cîmpulung. Din analiza rezultatelor obţinute se pot trage următoarele concluzii:

— uscarea ligniţilor se poate face în condiţii bune în uscătoare în pat fluidizat, la timpi de uscare de 3—4 min, pentru granulaţii sub 10 mm;

— vitezele de uscare ale componenţilor xiloidici sînt mai mari decît ale celor cu structuri coloidale (gelinit, argile), deci problemele ridicate în instalaţiile de uscare nu sînt legate în exclusivitate de componenţii xiloidici;

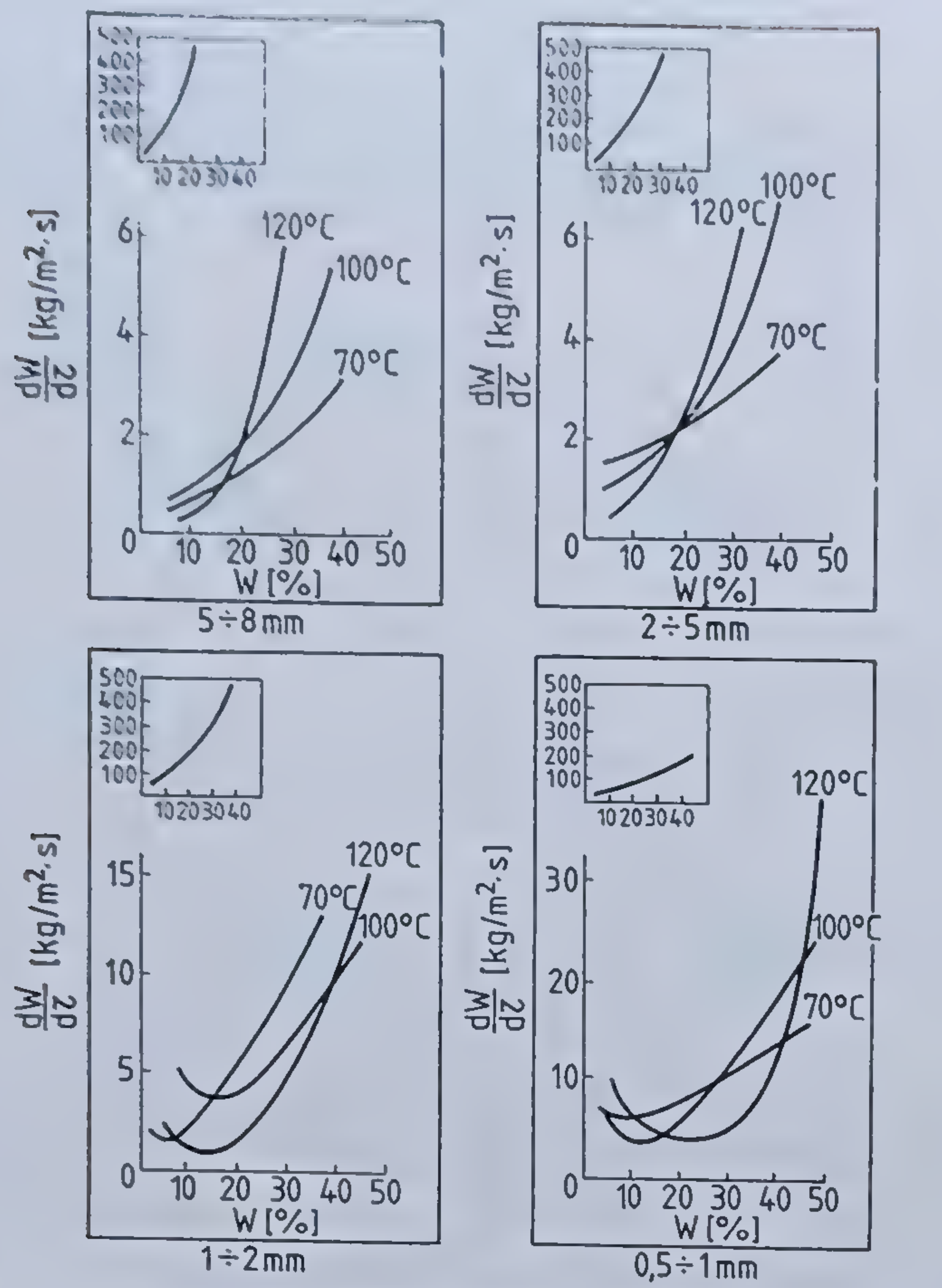
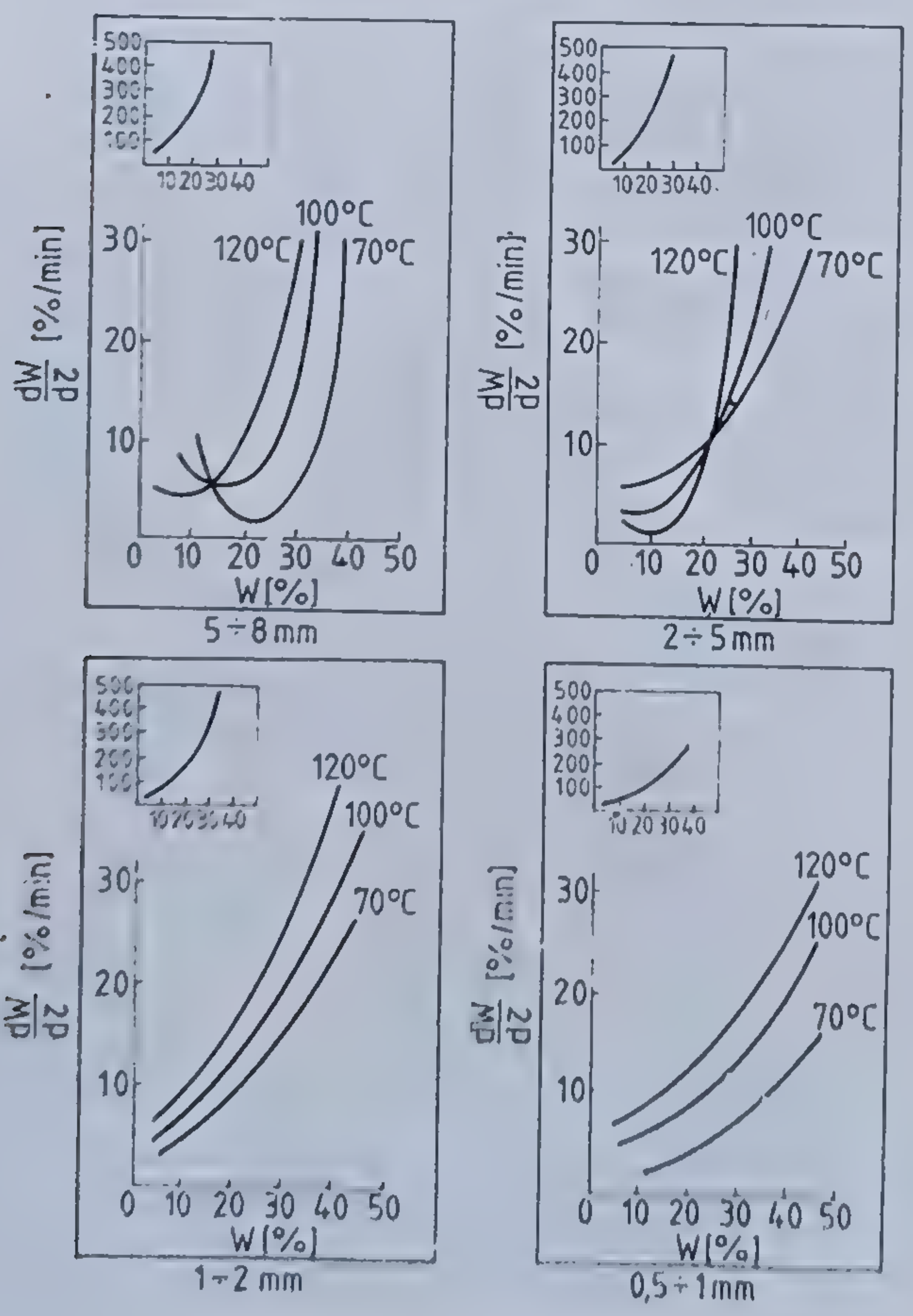


Fig. 45. Influența umidității asupra vitezei de uscare la cărbunii de Rovinari.



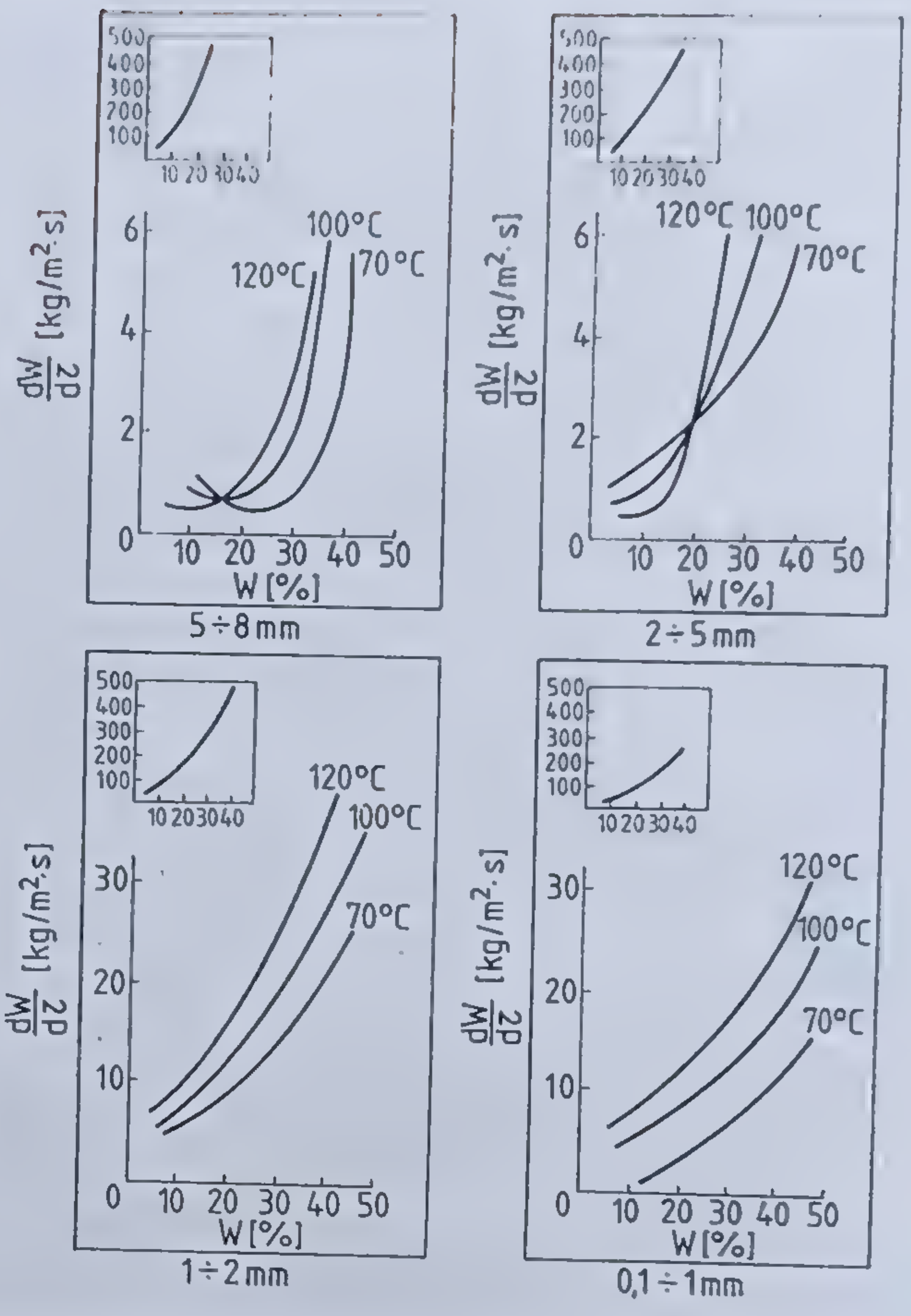


Fig. 47. Influența umidității asupra vitezei de uscare la cărbunii de Cîmpulung

— viteza de eliminare a apei la conținuturi de peste 20% umiditate este de 2—3 ori mai mare decît viteza de eliminare a apei higroscopice. La umidități ale cărbunelui peste 30% această viteză este de 5—6 ori mai mare, ceea ce justifică posibilitatea de condiționare a lignitului prin uscare;

— pentru granulațiile mari, cu un conținut de componenți xiloidici ridicat, viteza de uscare, la umidități mai mari decît cea higroscopică, este de 2—4 ori mai mare la $W_t = 15—25\%$ și de 8—10 ori mai mare la $W_t = 30—40\%$. Pentru granulațiile mici cu conținut mare de componenți coloidali, vitezele sînt de 2 ori mai mari la umiditate de 15—25% și de 3 ori mai mari la umiditate de 30—40%;

— din fig. 44 și 46 reiese că pînă la umiditatea de 20% la fracțiile mari, temperaturile mai ridicate de uscare duc la viteze de uscare mai mari. Cu cît cărbunele este mai pămîntos, intervine efectul formei și suprafeței particulelor și interacțiunea dintre diferitele forme de legare a apei, ceea ce face să nu se mai stabilească o dependență directă a vitezei de uscare de temperatură. Totuși, pentru agenți de uscare cu temperatură ridicată (peste 600°C) este de așteptat ca un timp de uscare de 3 min să asigure eliminarea întregii umidități de imbibație și chiar a unei părți din umiditatea higroscopică.

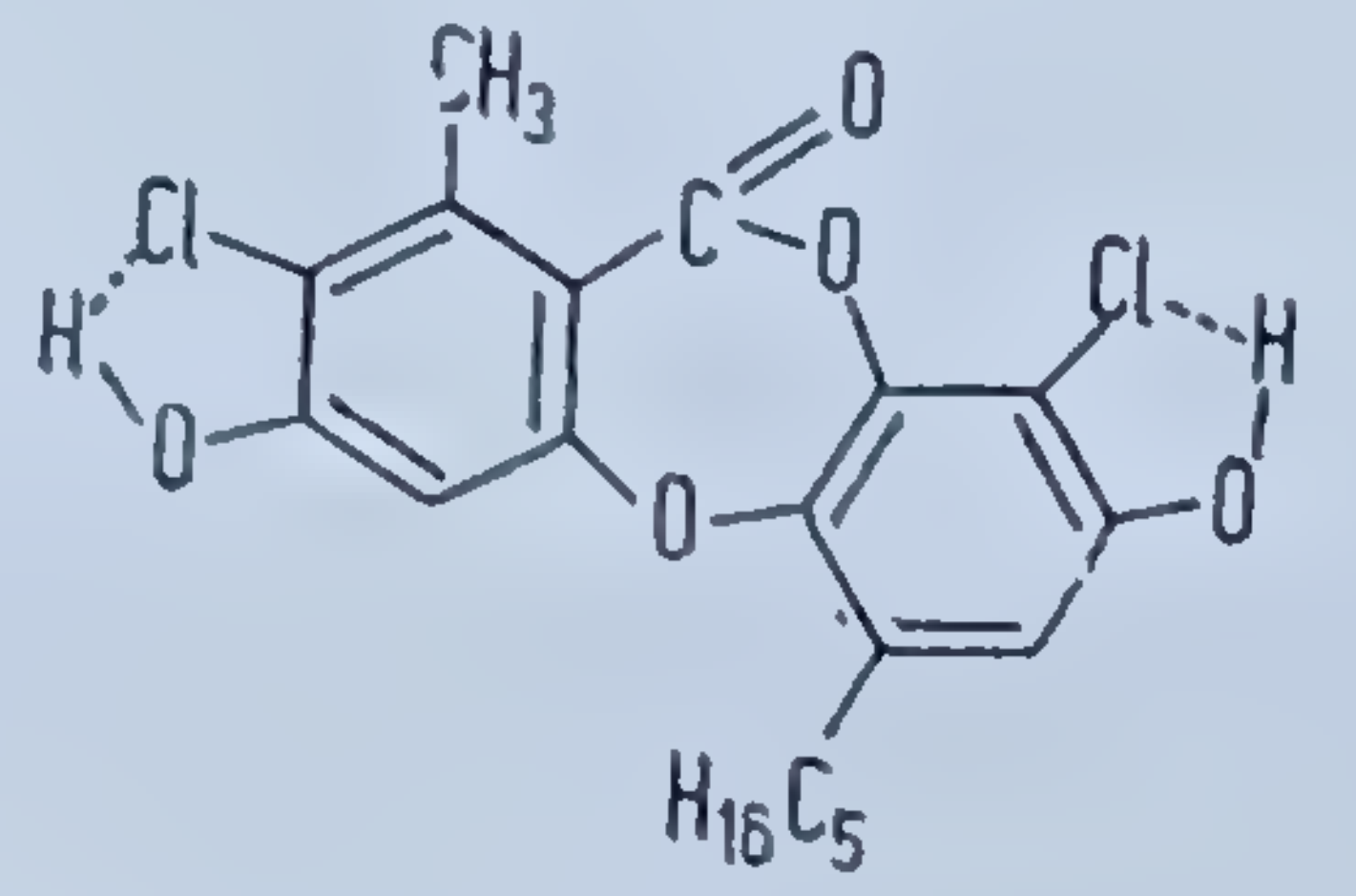
Îmbunătățirea calității lignitului românesc prin metode umede este dezavantajoasă economic, deoarece duce la creșterea umidității și deci la scăderea puterii calorifice inferioare, în plus elimină o parte din masa combustibilă

←

Fig. 46. Influența umidității asupra vitezei de uscare la cărbunii de Cîmpulung.

extrasă, procedeul consumînd la rîndul său energie pentru funcţionarea instalaţiei respective. Eliminarea fracţiilor mici, deşi reduce o parte importantă de steril şi de umiditate, este discutabilă deoarece elimină şi masă combustibilă. În cazul unui cărbune cu umiditate ridicată (40—50 %) duce la o funcţionare greoaie, cu randament scăzut a instalaţiei de sitare. Uscarea poate constitui o metodă bună de îmbunătăţire a calităţii lignitilor deoarece valorifică integral masa combustibilă ridicînd puterea calorifică a cărbunelui la 6,7 MJ/kg, chiar pornind de la un cărbune cu putere de 3,35 MJ/kg. În cazul unui cărbune cu putere calorifică de 5,5 MJ/kg se poate obţine un cărbune cu putere calorifică de 8—10 MJ/kg. Consumul de cărbune brut necesar pentru obţinerea agentului de uscare variază de la 0,4 la 0,7 kg/kg. Metoda uscării conduce la creşterea coeficientului de măcinabilitate prin fisurarea avansată a componenţilor humogelifiaţi şi parţial a celor xiloidici.

**DESCLORONORNIDULINĂ**, depsidonă izolată din *Aspergillus ustus* şi *Aspergillus nidulans*. Ca şi alţi compuşi înrudiţi (cu care se şi găseşte împreună, şi de care se separă cu greutate) are o toxicitate foarte ridicată faţă de animalele cu sînge cald. Se prezintă sub formă cristalină, aciculară, cu temperatură de topire de 212...214°C (cînd provine din cristalizare din metanol). Este, aşa cum reiese din formulă, un compus triciclic dihidroxidihalogenat (diclorurat), avînd o catenă laterală *n*-pentilică:



Asupra rolului fiziologic al acestui compus este destul de greu să se facă vreo afirmaţie deoarece compusul prezintă anumite trăsături particulare destul de surprinzătoare. Totuşi unele presupuneri sînt pe deplin îndreptăţite, întrucît ele reprezintă, de fapt, constatări ale unor realităţi neîndoielnice. Astfel, nu surprinde faptul că aceşti fungi *(A. ustus* şi *A. nidulans)* pot sintetiza compuşi fenolici (probabil că la începutul evoluţiei lor numai i-au „separat" din compuşi fenolici naturali, cum ar fi ligninele), ei fiind cunoscuţi pentru capacităţile lor de a metaboliza asemenea compuşi. Surprinde, totuşi, halogenarea nucleelor aromatice (nu pentru că ar fi clorul o raritate, sau pentru că nu s-ar mai fi pomenit compuşi halogenaţi la nucleu), şi încă la ambele nuclee, ci deoarece asemenea compuşi (fenolici cloruraţi) sînt herbicide puternice (acidul 2,4-diclorfenoxiacetic) sau chiar fungicide (pentaclorofenolul). Acest fapt ar lăsa deschisă problema unui anumit rol antibiotic al acestui compus, care ar putea avea funcţia eliminării altor elemente de micro- şi macrofloră de la exploatarea anumitor substrate. Existenţa unei solubilităţi reduse a compusului, precum şi a unei catene alifatice destul de lungă (*n*-pentil) face să fie posibil ca substanţa să fie un metabolit de atac la contact. De asemenea, structura compusului face foarte posibilă interpretarea că acest metabolit, apărut în microorganisme recunoscute pentru capacităţile lor oxidative ridicate, este sensibil la oxidare şi că tocmai din acest motiv în nucleul cu catenă *n*-pentilică, se realizează legături de formare a heterociclului tocmai prin două grupe oxidril chinogene. Ceva mai mult, legătura esterică, mai puţin fermă decît cea diaril-eterică, poate fi ruptă fără ca să se poată forma nici o *p*-chinonă. Din acest fapt rezultă că pentru protecţia antioxidativă esenţial este rolul legăturii diarileterice. La desfacerea legăturii esterice compusul exhibă o configuraţie 2,6-dihidroxi-clor aromatică asemănătoare cu cea din pentaclorfenol. Blocajul eteric în poziţia 3, blocajul alchilic în poziţia 4 şi absenţa unei grupe OH în poziţia 5 care conferă o anumită insensibilitate la oxidare, par a susţine tocmai ideea acestei necesităţi metabolice de rezistenţă la atac oxidativ. Prezenţa alchilului în poziţia *p* faţă de atomul de Cl (ca şi în celălalt inel fenolic prezenţa grupei $CH_3$ în *o* faţă de atomul de Cl) par a susţine o sinteză relativ normală, fără probleme speciale derivate din încălcarea efectelor de orientare a unor substituenţi. Totodată, în acest fel, pare natural să se presupună că alchilul preexistent ar fi orientat substituirea nucleului cu clor în poziţiile *p* şi *o*. Grupa alchilică *n*-pentil poate avea, aşa cum se întîmplă şi în alţi compuşi naturali, rolul de a determina posibilităţi sporite de asociere a compusului cu unele structuri lipidice nepolare (de exemplu, membranele). Faptul că este vorba de un *n*- şi nu de un *i*- pentil arată destul de clar că lucrurile stau mai curînd ca mai sus, decît că ar fi vorba de o manifestare metabolică reziduală izoprenică. Se cunosc şi asemenea situaţii, dar tocmai aici nu este cazul, cu atît mai mult cu cît este vorba de o substanţă declarat pretenţioasă (cu rol antibiotic destul de evident). Se remarcă pentru cel de al doilea ciclu aromatic (cel cu substituent metilic) existenţa, în stare mascată, prin esterificare şi eterificare, a unei configuraţii salicilice şi nu este întru nimic exagerat să se reţină funcţiile conservante ale salicilaţilor, ceea ce desigur pledează tot pentru rolul antibiotic al compusului chiar şi după scindarea sa hidrolitică (posibilitatea obligatorie, şi cea mai facilă, de distrugere a compusului de către organismul agresat). Structura criptosalicilică mai este totodată, după deblocare, şi o structură complexantă, fiind o structură chelatică şi chelatogenă. De fapt, acelaşi lucru este valabil şi pentru cele două structuri *o*, Cl, hidroxi, cu deosebirea că acestea nu sînt blocate prin nici o substituţie. Singurul element particular al acestor grupe este faptul că în ambele inele atomul de Cl este „protejat" de o vecinătate voluminoasă, permanentă în cazul nucleului metilat, temporară în cazul nucleului pentilat. Este remarcabil faptul că accesul la legătura esterică este flancat de două puncte foarte proeminente prin electronegativitatea lor (O şi Cl) încît atacatorului i se impun anumite condiţii (volum mic, sarcină +, eventual atac perpendicular pe planul moleculei). Poate că aceste condiţii tind să contribuie la protecţia compusului a cărui viaţă depinde tocmai de legătura esterică (probabil punctul cel mai vulnerabil al structurii sale).

**DESCOMPUNERE TERMICĂ**, reacţie chimică de desfacere ireversibilă, a unei substanţe sub acţiunea căldurii, în elementele componente sau în substanţe mai simple, care la răcire să se poată izola. Descompunerea se realizează cu atît mai uşor, deci la temperaturi mai mici, cu cît substanţele sînt mai puţin stabile din punct de vedere termic, şi invers. Astfel, există substanţe atît de stabile încît nu se descompun nici la temperaturi înalte. De exemplu, hidroxizii elementelor alcaline cu excepţia celui de litiu, încălziţi la alb se volatilizează, fără descompunere. La fel carbonaţii, azotiţii şi sulfaţii acestor elemente, precum şi hidrura de litiu, prin încălzire se topesc fără a se descompune. Trioxidul de dibor, $B_2O_3$, este extraordinar de stabil la încălzire, cînd se topeşte fără a se descompune, putînd acţiona ca un solvent neapos. Halogenurile mercuroase, $HgX_2$ unde X = Cl, Br, I, precum şi $SnF_4$ prin încălzire sublimează fără a se topi. Alte substanţe au o stabilitate precară chiar la temperatura camerei. Astfel:

— oxidul de disulf, $S_2O$, este stabil numai sub 25°C, după care se descompune în sulf şi dioxid de sulf;

— pentaoxidul de diazot, $N_2O_5$, se descompune chiar la temperatura camerei, putînd fi păstrat numai la întuneric sub 10°C:

$$N_2O_5 \longrightarrow 2\,NO_2 + 1/2\,O_2$$

— tetrahalogenurile de dibor, $B_2X_4$, se descompun lent la temperatura ordinară (cca 8 % pe zi) cu formare de trihalogenură și polimeri:

$$nB_2X_4 \longrightarrow nBX_3 + (BX)_n$$

— tetraclorura de plumb, $PbCl_4$, se descompune peste 0°C;
— tribromura de azot, $NBr_3$, este atît de instabilă, încît se descompune exploziv chiar la −70°C;
— triclorura de mangan, $MnCl_3$, foarte instabilă, se descompune la −40°C, iar tetrabromura de vanadiu, $VBr_4$, la −20°C. Tetraiodura de vanadiu este atît de instabilă încît nu a putut fi preparată. Numeroase reacții de **d.t.** se utilizează în industrie la prepararea elementelor, a oxizilor și a altor combinații chimice.

**Prepararea metalelor. D.t.** a combinațiilor chimice se folosește mai ales în scopul obținerii metalelor de înaltă puritate. Condiția necesară cerută de metodă este ca produsele de reacție să formeze faze distincte, de exemplu solid-gaz sau lichid-gaz, iar prin scăderea temperaturii, viteza de recombinare să fie mică. Metalul se va afla în faza solidă sau lichidă (Hg), iar gazul ($H_2$, $O_2$, $N_2$, $X_2$, CO etc.) va părăsi sistemul.
— **D.t.** *a hidrurilor*. Prin încălzire, majoritatea hidrurilor metalice se descompun în metal, cu degajare de hidrogen:

$$MH_n \longrightarrow M + n/2\ H_2$$

De exemplu: $(CdH_2)_n$ se descompune la −20°C, poligermina $(GeH)_n$ se descompune spontan în aer, $PbH_4$ și $BiH_3$ la 25°C, $ZnH_2$ și $(InH_3)_n$ la 80°C, $Ga_2H_6$ ∼130°C, $SnH_4$ ∼150°C, $GeH_4$ ∼280°C, iar $SrH_2$ și $BaH_2$ la ∼1000°C.
— **D.t.** *a oxizilor*. Oxizii metalelor se descompun în metal și oxigen cu atît mai ușor cu cît căldurile de formare sînt mai mici, conform reacției generale:

$$M_mO_n \rightleftharpoons mM + n/2\ O_2$$

Așa cum rezultă din tabelul 1, oxizii metalelor nobile (Hg, Ag) se descompun la temperaturi relativ joase, reacția putînd fi utilizată ca metodă de obținere a metalelor respective de înaltă puritate. Oxizii celorlalte metale se descompun la temperaturi înalte. Astfel oxizii: PdO, PtO, AgO, AuO și HgO prin încălzire se **d.t.** în elemente:

$$MO \xrightarrow{110...877°C} M + 1/2\ O_2$$

$$M = Pd,\ Pt,\ Ag,\ Au,\ Hg$$

Din cauza stabilității reduse, la cald, oxidul de Au(III) se **d.t.** conform reacției:

$$Au_2O_3 \xrightarrow{155°C} 2\ AuO + 1/2\ O_2$$

În particular, $Mn_2O_7$ încălzit la 70°C se **d.t.** exploziv. La fel se comportă și $Pd_2O_3$. Trioxidul de mangan, $MnO_3$, cu stabilitate redusă, se **d.t.** la 50°C:

$$MnO_3 \xrightarrow{50°C} MnO_2 + 1/2\ O_2$$

iar trioxidul de crom, $CrO_3$, se **d.t.** prin încălzire la 100°C. Alteori, oxizii superiori ai unor elemente, prin încălzire se **d.t.** trecînd în oxizi inferiori. De exemplu:

$$Sb_2O_5 \xrightarrow{340...400°C} Sb_2O_3 + O_2$$

$$Bi_2O_5 \xrightarrow[-1/2\ O_2]{250°C} 2\ BiO_2 \xrightarrow[-1/2\ O_2]{300°C} Bi_2O_3$$

*Tabelul 1*

**Valorile efectelor termice standard $\Delta H^0_{298}$ și ale variației entalpiei libere standard $\Delta G^0_{298}$ în kJ·mol⁻¹ $O_2$ ale reacțiilor de disociere a unor oxizi**

| Oxidul | $\Delta H^0_{298}$ | $\Delta G^0_{298}$ | Oxidul | $\Delta H^0_{298}$ | $\Delta G^0_{298}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Oxizi foarte puțin stabili | | | Oxizi stabili | | |
| $Au_2O_3$ | −2.51 | 51,92 | $MoO_2$ | 551,74 | 508.69 |
| $Ag_2O$ | 60,29 | 20,93 | $WO_2$ | 573,58 | 521,67 |
| $IrO_2$ | 167,47 | 117.23 | $SnO_2$ | 581,12 | 520 20 |
| HgO | 181,87 | 117.14 | ZnO | 697.09 | 595,35 |
| PdO | 191,75 | 98,81 | $Cr_2O_3$ | 761,15 | 706.72 |
| Oxizi puțin stabili | | | Oxizi foarte stabili | | |
| $Cu_2O$ | 334,94 | 293,07 | $B_2O_3$ | 852,00 | 799,25 |
| $Bi_2O_3$ | 385,18 | 330,75 | $TiO_2$ | 1037.47 | 974,67 |
| PbO | 435,42 | 377.23 | $ZrO_2$ | 1094 83 | 1037.26 |
| $Sb_2O_3$ | 470,17 | 416 16 | $Al_2O_3$ | 1115.35 | 1081.02 |
| CoO | 477,29 | 432.07 | $Li_2O$ | 1192.38 | 1120.37 |
| NiO | 479,80 | 423 87 | BeO | 1198.24 | 1139.21 |
| CdO | 520 83 | 461.38 | MgO | 1204.11 | 1139.63 |
| FeO | 534,23 | 491,94 | CaO | 1261,46 | 1199,50 |

— **D.t.** *a halogenurilor*. Halogenurile de aur (AuX și $AuX_3$), precum și cele ale elementelor platinice ($MX_2$ și $MX_4$) se **d.t.** cu multă ușurință furnizînd metalul respectiv în stare pură, cu degajare de halogen:

$$2\ AuX \xrightarrow{100...212°C} 2\ Au + X_2$$

$$MX_2 \xrightarrow{350...780°C} M + X_2$$

$$MX_4 \xrightarrow{370°C} M + 2\ X_2$$

Dintre aceste halogenuri sînt de menționat: $PtCl_2$ (581°C), $PdBr_2$ și $PtBr_2$ (250°C), $PdI_2$ și $PtI_2$ (350°C). Un interes deosebit din punct de vedere practic îl prezintă d.t. a halogenocomplecșilor de metale nobile. De exemplu:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \longrightarrow Pt + 2\ NH_3 + 2\ Cl_2 + 2\ HCl$$

$$H_2[PtCl_6] \xrightarrow{100°C} Pt + 2\ HCl + 2\ Cl_2$$

$$[Pd(NH_3)_4]\ Cl_2 \xrightarrow{120°C} Pd + 4\ NH_3 + Cl_2$$

Un caz particular deosebit de valoros cu importanță practică îl constituie d.t. a iodurilor volatile *(procedeul van Arkel și De Boer)*. Procedeul se aplică iodurilor metalice volatile, disociabile la temperaturi inferioare celor de topire, a metalelor componente cum sînt: $TiI_4$, $ZrI_4$, $HfI_4$, $ThI_4$, $VI_2$, $NbI_5$, $LaI_3$. De exemplu:

$$TiI_4 \rightleftharpoons Ti + 2\ I_2$$

(v. *Rafinarea metalelor*).
În unele cazuri, d.t. a halogenurilor de elemente în stare de oxidare superioară, conduce la obţinerea de halogenuri corespunzătoare, în stare de oxidare inferioară. De exemplu:

$$MnCl_4 \xrightarrow{-10°C} MnCl_2 + Cl_2$$

$$AuCl_3 \xrightarrow{288°C} AuCl + Cl_2$$

$$PtCl_4 \xrightarrow{370°C} PtCl_2 + Cl_2$$

— **D.t.** *a metalcarbonililor*. Metalcarbonilii se utilizează cu succes la obţinerea de metale sub formă de pulberi foarte active şi de înaltă puritate, prin **d.t.** la temperaturi determinate:

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{180°C} Ni + 4\ CO$$

$$Mo(CO)_6 \xrightarrow{600°C} Mo + 6\ CO$$

$$CO_2(CO)_8 \xrightarrow{60°C} 2\ Co + 8\ CO$$

— **D.t.** *a azidelor*. Azidele metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase şi de plumb de tipul $M^IN_3$ şi $M^{II}(N_3)_2$ se **d.t.** în elemente. De exemplu:

$$KN_3 \xrightarrow{600°C} K + 3/2\ N_2$$

$$Pb(N_3)_2 \longrightarrow Pb + 3\ N_2$$

— **D.t.** *a azoturilor* de metale alcalino-pămîntoase şi de germaniu de tipul $M^{II}N_2$ şi $M_3^{IV}N_4$. De exemplu:

$$Sr_3N_2 \xrightarrow{140...150°C} 3\ Sr + N_2$$

$$Ge_3N_4 \xrightarrow{1000°C} 3\ Ge + 2\ N_2$$

— **D.t.** *azotaţilor* de metale nobile. De exemplu:

$$Au(NO_3)_3 \longrightarrow Au + 3\ NO_2 + 3/2\ O_2$$

**Obţinerea hidrogenului** prin d.t. sau piroliza unor hidrocarburi în absenţa aerului, de exemplu a metanului la 1100°C, în prezenţă de catalizatori de fier sau platină:

$$CH_4 \longrightarrow 2\ H_2 + C; \quad \Delta H = -75\ kJ \cdot mol^{-1}$$

**Obţinerea sulfului şi a arsenului** prin d.t. a sulfurilor metalice (pirită, calcopirită etc.) în cuptoare, la 600°C, respectiv a tioarsenurilor:

$$2\ FeS_2 \longrightarrow 2\ S + 2\ FeS$$

$$4\ FeAsS \longrightarrow As_4 + 4\ FeS$$

**Prepararea oxizilor**
— *Monoxidul de diazot*, $N_2O$, se obţine industrial prin d.t. a azotatului de amoniu, cînd se produce reacţia exotermă:

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{170°C} N_2O + 2\ H_2O$$

— *Dioxidul de carbon*, $CO_2$, se obţine industrial în principal prin **d.t.** a carbonatului de calciu (v. *Carbonat de calciu*):

$$CaCO_3 \xrightarrow{900...1000°C} CO_2 + CaO;$$

$$\Delta H = 178{,}77\ kJ \cdot mol^{-1}$$

— *Oxizii metalelor* din grupele IIA—VIA şi de litiu, precum şi unii oxizi ai metalelor tranziţionale, se obţin prin **d.t.** a hidroxizilor, carbonaţilor, azotaţilor şi oxalaţilor:

$$M(OH)_2 \longrightarrow MO + H_2O$$

$$M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ge, Pb$$

În mod asemănător se pot prepara şi unii oxizi ai metalelor tranziţionale. De exemplu:

$$Co(OH)_2 \xrightarrow{200°C} CoO + H_2O$$

Hidroxizii de tipul $M(OH)_3$ la încălzire trec mai întîi în $MO(OH)$ şi apoi în oxizi:

$$2\ M(OH)_3 \xrightarrow[-H_2O]{200...255°C} 2\ MO(OH) \xrightarrow[-H_2O]{310...350°C} M_2O_3$$

$$M = Al, Ga, In, Sb, Bi, Sc, Y, La, Tc, Ni, Au$$

Un exemplu de mare valoare industrială îl constituie prepararea aluminei ($Al_2O_3$) prin calcinarea hidroxidului de aluminiu:

$$2\ Al(OH)_3 \xrightarrow[-2H_2O]{150°C} 2\ AlO(OH) \xrightarrow[-H_2O]{500°C} \gamma-Al_2O_3 \xrightarrow{1200°C} \alpha-Al_2O_3$$

această reacţie constituind etapa finală a procedeului Bayer (v. *Alumină*).
Carbonaţii elementelor alcalino-pămîntoase se d.t. la temperaturi cuprinse între 800...1500°C conform reacţiei:

$$MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2$$

iar cei de Mg, Pb, Zn, Cd şi ai metalelor tranziţionale (Sc, Y, La, In, Fe, Co, Ni) se d.t. la temperaturi mai scăzute (350...400°C). Cei de Ag(I) şi Hg(I) se d.t. la 130°C.
— *Peroxizii*, încălziţi la temperaturi cuprinse în intervalul 198...795°C se d.t. transformîndu-se în oxizi, cu degajare de oxigen:

$$M_2O_2 \xrightarrow{198...468°C} M_2O + 1/2\ O_2$$

$$M = Li, Na, K, Rb, Cs, Ag, Hg\ (I)$$

$$MO_2 \xrightarrow{795°C} MO + 1/2\ O_2$$

$$M = Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Hg(II), Ni, Pb,$$

Derivaţii de Cu, Ag şi Hg la încălzire se d.t. cu explozie. Sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase se d.t. la 1200...1500°C conform reacţiei:

$$MSO_4 \rightleftharpoons MO + SO_3$$

Reacţia este folosită industrial în unele procedee de preparare a acidului sulfuric din gips. În particular, gipsul, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ prin încălzire treptată se transformă în ipsos, anhidrit şi apoi oxid:

$$\underset{\text{Gips}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \xrightarrow{128°C} \underset{\text{Ipsos}}{CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O} \xrightarrow{163°C} \underset{\text{Anhidrit}}{CaSO_4} \xrightarrow{960°C}$$

$$\xrightarrow{960°C} CaO + SO_2 + 1/2\ O_2$$

Reacţia este de mare valoare industrială, stînd la baza fabricării ipsosului.
Sulfaţii metalelor tranziţionale se d.t. la temperaturi mai joase. De exemplu:

$$2\ FeSO_4 \overset{250°C}{\rightleftharpoons} Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \overset{721°C}{\rightleftharpoons} Fe_2O_3 + 3\ SO_3$$

*Azotaţii metalelor* în stare de oxidare (II) şi (III) prin d.t. trec în oxizi:

$$M(NO_3)_2 \longrightarrow MO + 2NO_2 + 1/2\ O_2$$

$$M = Be, Mg, Sr, Pb, Co, Pd, Zn, Cd$$

$$2\ M(NO_3)_3 \longrightarrow M_2O_3 + 6\ NO_2 + 3/2\ O_2$$

$$M = Al, Ga, In, Tl, Sc, Y, La, Cr, Co$$

**Prepararea carbonatului de sodiu,** $Na_2CO_3$, prin calcinarea, la 300°C, a hidrogenocarbonatului de sodiu:

$$2\ NaHCO_3 \xrightarrow{300°C} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Este etapa finală a *procedeului Solvay* care se aplică pe scară industrială pe plan mondial (v. *Carbonat de sodiu*).
În mod asemănător se pot obţine şi carbonaţii elementelor alcalino-pămîntoase:

$$M(HCO_3)_2 \rightleftharpoons MCO_3 + CO_2 + H_2O$$

**Prepararea azotiţilor alcalini,** cu excepţia celui de litiu, se face prin d.t. a azotaţilor corespunzători:

$$2\ MNO_3 \longrightarrow 2\ MNO_2 + O_2;\ M = Na, K, Rb, Cs$$

**Prepararea fosfaţilor**
*Ortofosfaţii primari,* prin încălzire puternică, elimină apa şi se transformă în metafosfaţi:

$$nNaH_2PO_4 \longrightarrow (NaPO_3)_n + nH_2O$$

*Ortofosfaţii secundari* prin încălzire puternică se transformă în difosfaţi (pirosulfaţi):

$$2\ M^{I}_2HPO_4 \xrightarrow{250°C} M^{I}_4P_2O_7 + H_2O$$

$$2\ M^{II}HPO_4 \longrightarrow M^{II}_2P_2O_7 + H_2O$$

**Percloraţii alcalini** se pot obţine prin încălzirea cloraţilor la temperaturi cuprinse între 370 şi 400°C:

$$4\ MClO_3 \xrightarrow{370...400°C} 3\ MClO_4 + MCl;\ M = Li, Na, K, \ldots$$

Prin încălzire mai intensă, se topesc şi apoi se d.t. cu degajare de oxigen:

$$MClO_4 \longrightarrow MCl + 2\ O_2$$

**Manganaţii alcalini** se obţin prin d.t. a permanganaţilor corespunzători:

$$2\ M^{I}MnO_4 \xrightarrow{200°C} M^{I}_2MnO_4 + O_2 + MnO_2;$$

$$M = Li, Na, K$$

**Pseudohalogenii,** cum sînt dicianul $(CN)_2$, ditiocianul $(SCN)_2$ şi selenocianul $(SeCN)_2$, se pot prepara prin d.t. a unor pseudohalogenuri. De exemplu:

$$2\ Au(CN) \longrightarrow (CN)_2 + 2\ Au$$

$$Hg(CN)_2 \longrightarrow (CN)_2 + Hg$$

$$Pb(SCN)_4 \longrightarrow (SCN)_2 + Pb(SCN)_2$$

$$Pb(SeCN)_4 \longrightarrow (SeCN)_2 + Pb(SeCN)_2$$

**Carburile alcaline** se pot obţine prin încălzirea cianurilor corespunzătoare la 400°C. De exemplu:

$$2\ NaCN \longrightarrow Na_2C_2 + N_2$$

La temperaturi mai înalte se descompun în elemente.

*Bibl.*: Marcu, Gh., *Chimia metalelor*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1979; Marcu, Gh., Brezeanu, M., ş. a., *Chimie anorganică*, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1984.

**DESHIDRATARE,** proces de eliminare a apei reţinute mecanic sau fizico-chimic dintr-un material sau dintr-o combinaţie chimică. Metodele folosite sînt încălzirea, congelarea, distilarea azeotropă, folosirea unor substanţe adsorbante (silicagel, oxid de aluminiu etc.) sau a unor deshidratanţi (acid sulfuric, anhidrida fosforică etc.). Uneori d. se foloseşte şi pentru îndepărtarea apei de cristalizare, cum este cazul obţinerii sulfatului de cupru anhidru din $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ sau pentru eliminarea apei din molecula unei combinaţii chimice pentru formarea unui compus nou, de exemplu d. catalitică a alcoolului etilic în vederea obţinerii etenei. Substanţele solide se d. prin încălzirea în aer liber sau în dulapuri uscătoare la diferite temperaturi spre a evita descompunerea (v. *Uscarea*). Substanţele lichide, în special cele organice (eter, alcool, acetonă etc.) se tratează cu substanţe care absorb apa (unele săruri), sau o descompun (sodiul metalic), dar care să nu intre în acţiune cu lichidele supuse d. Printre substanțele utilizate la d. lichidelor organice se menționează: clorura de calciu, sulfatul de cupru anhidru, sulfatul de sodiu, hidroxidul de sodiu sau potasiu, oxidul de calciu, sodiul metalic etc. De exemplu, alcoolul se d. cu sulfat de cupru anhidru sau cu oxid de calciu, iar eterul cu sodiul metalic. D. gazelor se face prin trecerea lor peste acid sulfuric, decaoxid de tetrafosfor sau clorură de calciu. Amoniacul gazos se d. prin trecerea sa peste leșie de hidroxid de sodiu sau de hidroxid de calciu. La d. gazelor se va alege o substanță care să nu intre în reacție cu gazul respectiv. Industrial, d. se aplică pentru obținerea unor produse cum sînt: gipsul, unele anhidride acide, olefinele etc. De exemplu:

— Prin încălzirea dihidratului sulfatului de calciu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *ipsosul*, la 128°C se obține *gipsul* hemihidrat metastabil, $CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[-1{,}5H_2O]{128\ ^\circ C} CaSO_4 \cdot 0{,}5\ H_2O$$

În țara noastră, pe această cale se fabrică ipsosul la Aghireș, jud. Cluj.

— Prin concentrarea soluțiilor apoase de carbonat de sodiu la diferite temperaturi se separă cristalohidrați cu 10,7 sau 1 moleculă de apă, care peste 107°C se d. complet, trecînd în sodă calcinată:

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow[-3H_2O]{32{,}5^\circ C} Na_2CO_3 \cdot 7H_2O \xrightarrow[-6H_2O]{35{,}3^\circ C}$$

$$\xrightarrow[-6H_2O]{35{,}3\ ^\circ C} Na_2CO_3 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{107\ ^\circ C} Na_2CO_3$$

— Prin încălzirea peste 500°C, acidul arsenic poate fi complet deshidratat trecînd în pentaoxid de diarsen:

$$2\ H_3AsO_4 \xrightleftharpoons{500\ ^\circ C} As_2O_5 + 3\ H_2O$$

**DESHIDRATAREA LIGNITULUI**, proces termomecanic aplicabil numai ligniților cu structură xiloidă deosebit de dezvoltată (bogată în textinit și textoulminit). Spre deosebire de uscare, care elimină apa din material prin evaporare, deshidratarea înlătură excesul de umiditate în stare lichidă. Ca și uscarea, deshidratarea aduce lignitul la umiditatea higroscopică, umiditate sub care nu se poate ajunge datorită reversibilității procesului în timpul depozitării. Umiditatea higroscopică fiind umiditatea de echilibru cu atmosfera, în cazul cînd materialul conține mai puțină apă o recapătă din atmosferă în timpul depozitării. Deshidratarea a apărut ca proces tehnologic specific ligniților datorită faptului că prin uscare particulele xiloide se contractă, contracție care duce la exfolierea straturilor superficiale, soldată cu degradarea granulometrică a materialului. Scopul deshidratării este obținerea din lignit a unui combustibil casnic similar lemnului, de bună calitate, cu putere calorifică ridicată, depozitabil fără exfoliere timp de un an. Procedeul se adresează, în general, bucăților mari de lignit (80—150 mm) și poate fi considerat un procedeu eficient de îmbogățire a acestuia. Se produce astfel o îmbogățire a lignitului în masa cărbunoasă prin reducerea conținutului de umiditate la 14—16%, deci o ridicare a puterii calorifice la 3 500—4 000 kcal/kg, o reducere a exfolierii și o mai mică tendință de autoaprindere. În lignit, și în special în componenții xiloizi (textinit și textoulminit), se găsește o mare cantitate de apă superficială, apă adezivă sau intercapilară, în afara umidității intracapilare. D.l. se face numai cu abur saturat pentru a exclude fenomenul de evaporare a umidității. La d.l. cu abur saturat sub presiune se produc importante fenomene chimice care fac ca procesul să fie ireversibil. Astfel, grupele hidrofile se descompun, sub acțiunea temperaturii, se elimină $CO_2$, se anhidrizează, se formează grupe cu caracter hidrofob, fapte care au ca rezultat și hidrofobizarea pereților capilarelor. Utilizarea aburului saturat în acest procedeu constituie o necesitate, deoarece altfel nu ar fi posibilă eliberarea apei în stare lichidă și nici conducerea reacțiilor de hidrofobizare în sensul dorit, ceea ce ar duce la sfărîmarea bucăților de lignit. Pe măsură ce au loc transformările chimice și termomecanice din proces, apa din capilare se scurge sub formă lichidă, ceea ce economisește o cantitate importantă de căldură, în acest proces consumul de căldură fiind mai redus decît în cazul procesului de uscare. Datorită eliminării apei, a reacțiilor de decarboxilare și anhidrizare care au loc în timpul procesului, se produce și un fenomen de contracție, ce determină micșorarea volumului bucății de lignit cu cca 15% și mărirea gradului de carbonificare a lignitului. Deshidratarea constituie un procedeu destul de dificil de realizat industrial din cauza posibilităților reduse de construcție a unor instalații de mare capacitate; totuși, și-a găsit adepți în numeroase țări europene, și în țara noastră (în unele perioade), datorită existenței unui număr mare de focare pe bază de lemn și a imposibilității înlocuirii eficiente a acestora cu alți combustibili. Printre procedeele de deshidratare curent utilizate se numără procedeul Fleissner, Simek-Ruzicka și procedeele utilizate în trecut în țara noastră.

**Procedeul Fleissner.** Schema de d. l. pentru procedeul Fleissner este prezentată în fig. 1. Lignitul supus operației de deshidratare este sortat granulometric, în cadrul acestui procedeu fiind admis numai cel peste 80 mm. După sortare, lignitul corespunzător din punct de vedere granulometric este introdus în autoclavă. În prima fază a procesului, lignitul este încălzit treptat cu abur saturat din autoclava vecină la presiunea

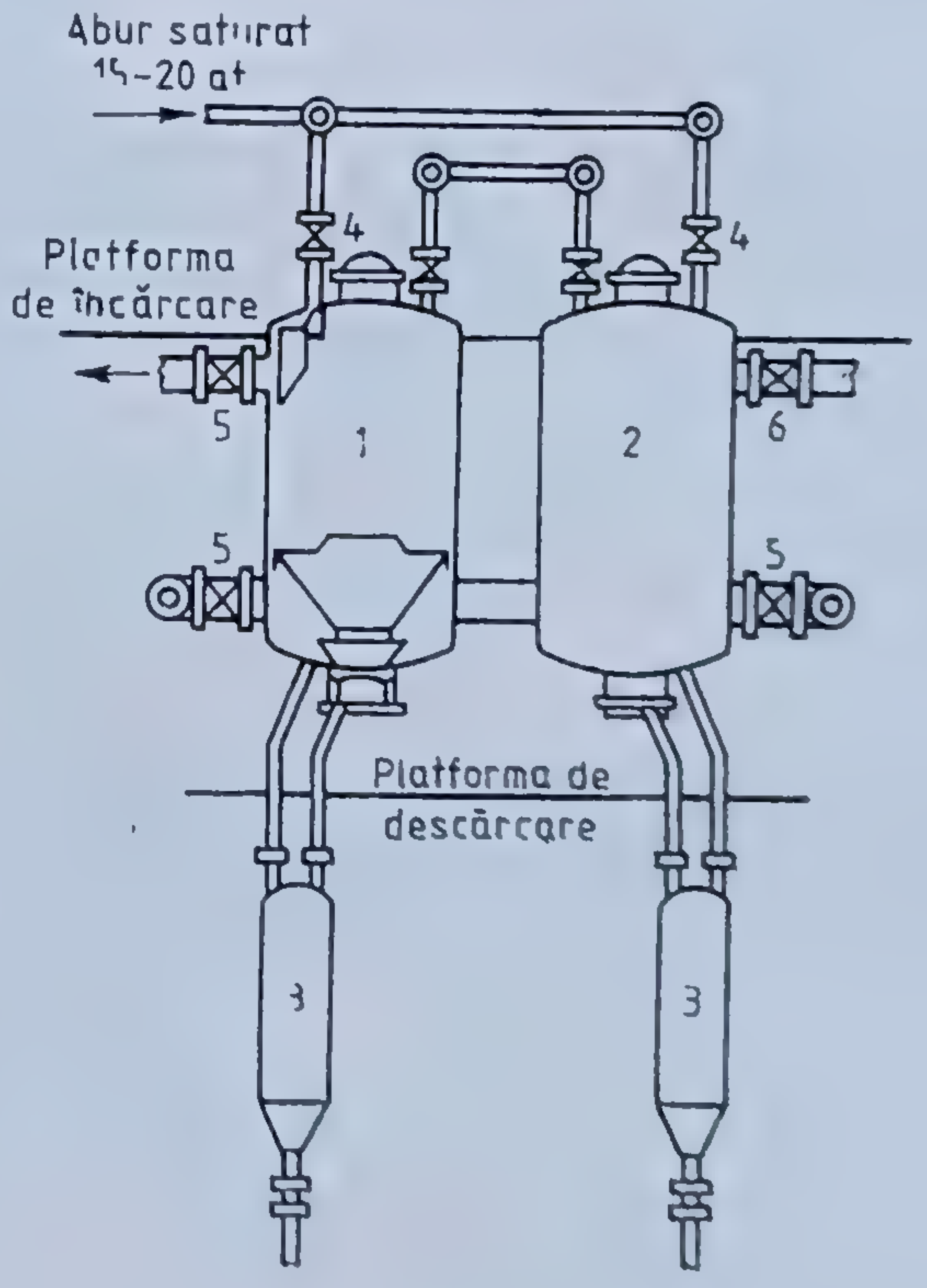


Fig. 1. Schema instalației de ameliorare prin procedeul Fleissner:

*1, 2* — autoclave; *3* — recipienți golire; *4, 5, 6* — robinete.

de 4—8 at, ceea ce corespunde unei temperaturi de 140... 170°C. În timpul preîncălzirii, încălzirea avînd loc în întreaga masă, nu se produce exfolierea. În această fază se elimină o parte din apă, care este scoasă din autoclavă prin partea de jos a acesteia cu ajutorul unor ventile. Această fază, care poartă denumirea de preîncălzire, durează cca 25 min. În continuare, urmează faza de încălzire în cadrul căreia presiunea aburului este de 15—20 at, deci temperatura ajunge la 200...215°C. În această fază lignitul se încălzește treptat și uniform, ajungînd la temperatura de 170...180°C, eliminîndu-se cca 25—30 % din apa conținută inițial de lignit. Ca urmare a acestui fenomen și a proceselor chimice și termomecanice care au loc în masa lignitului acesta se contractă la 78—80 % din volumul său. Această fază durează cca 75 min. În faza următoare se reduce presiunea din autoclavă. Reducerea se realizează treptat pînă la 4—8 at, iar aburul este trecut în autoclava vecină în care începe preîncălzirea. În această fază, datorită faptului că bucățile de lignit au o temperatură ridicată, se produce evaporarea unei cantități suplimentare de apă, reprezentînd cca 20 % din cantitatea inițială de apă conținută în lignit. Durata fazei este de 25 min. Ultima fază care definitivează procesul este o uscare cu aer încălzit la 70...80°C, la o suprapresiune de 0,5 mm $H_2O$, cca 55 min. Are loc o nouă vaporizare, în cursul căreia se elimină cca 22 % din apa conținută inițial. Prin acest procedeu se pot prelucra cca 90 t lignit/zi într-o autoclavă, eliminîndu-se cca 70 % din apa conținută în lignitul brut.

**Procedeul Simek-Ruzicka.** Acest procedeu aduce îmbunătățiri procedeului Fleissner, și anume folosește abur supraîncălzit care se saturează în interiorul autoclavelor și vacuum în faza de uscare și răcire. În autoclave se introduce lignit, la care se adaugă apă pînă la 1/4 din înălțimea autoclavei (cca 10 % din greutatea încărcăturii). Aburul supraîncălzit la temperatura de 350...400°C și presiunea de 25—30 at se introduce prin partea de jos a autoclavei și trecînd prin cantitatea de apă prezentă în autoclavă se saturează înainte de a veni în contact cu cărbunele. Apa din autoclavă dă posibilitatea ca încălzirea lignitului să se facă uniform și treptat, atît în partea inferioară, cît și în partea superioară a autoclavei. Deci, apa joacă și rolul de regulator de temperatură în interiorul autoclavei. În faza de uscare și răcire se folosește vacuum, ceea ce mărește cantitatea de apă evaporată.

**Procedee aplicate în R. S. România.** Procedeul care s-a aplicat la noi în țară este asemănător procedeului Simek-Ruzicka. Acest procedeu utilizează abur supraîncălzit la 350°C și 25 at. Saturarea aburului se realizează cu ajutorul unui dispozitiv special, în afara autoclavei. Din cauza folosirii acestui dispozitiv nu se mai introduce apă în autoclavă. În acest procedeu, încălzirea se face în trei faze. După prima fază, care este o fază de preîncălzire, are loc o încălzire cu abur saturat. Condensatul murdar rezultat se purjează. Faza a treia, este o fază de încălzire cu abur viu supraîncălzit, operație care reduce mai mult umiditatea lignitului. Din practică, s-a observat că în timpul acestui tratament se produce totuși și o oarecare fisurare a bucăților de lignit, fără a degrada însă cărbunele. După această fază de penetrație, urmează perioada de egalizare, care constă în destinderea aburului în autoclava vecină, în timp ce aburul rămas se evacuează în atmosferă. Fazele de răcire și uscare se realizează folosind vacuum. În acest procedeu durata ciclului de lucru variază între 150—190 min. În fig. 2, *a*, *b* sînt prezentate fluxurile

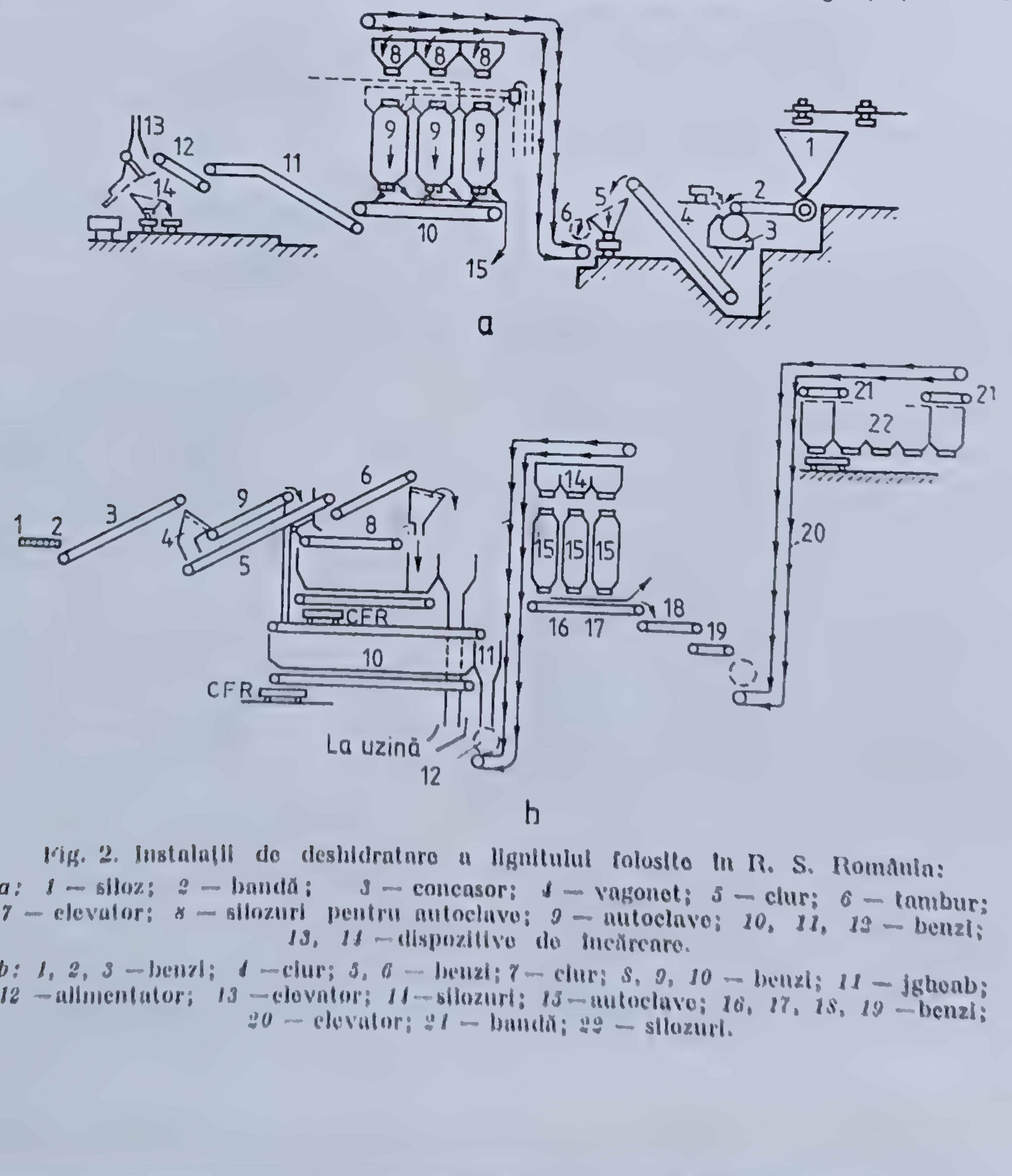


Fig. 2. Instalații de deshidratare a lignitului folosite în R. S. România:
*a*: *1* — siloz; *2* — bandă; *3* — concasor; *4* — vagonet; *5* — ciur; *6* — tambur; *7* — elevator; *8* — silozuri pentru autoclave; *9* — autoclave; *10*, *11*, *12* — benzi; *13*, *14* — dispozitive de încărcare.
*b*: *1*, *2*, *3* — benzi; *4* — ciur; *5*, *6* — benzi; *7* — ciur; *8*, *9*, *10* — benzi; *11* — jgheab; *12* — alimentator; *13* — elevator; *14* — silozuri; *15* — autoclave; *16*, *17*, *18*, *19* — benzi; *20* — elevator; *21* — bandă; *22* — silozuri.

tehnologice ale unor instalații de preparare folosite în țară. D.l. cu abur sub presiune reprezintă una din căile tehnice verificate și valabile pentru obținerea unui combustibil eficient similar lemnului, pentru focare mici cu grătar. Procedeul Simek-Ruzicka prezintă unele avantaje față de procedeul Fleissner, ca de exemplu: posibilitatea de deshidratare mai avansată; posibilitatea reglării ușoare a temperaturii aburului saturat din autoclavă; încălzirea mai uniformă, la o temperatură mai ridicată, ceea ce duce la încarbonizare artificială; degradarea granulometrică este mai puțin accentuată; scurtarea ciclului prin folosirea aburului supraîncălzit. În tabelele 1 și 2 se prezintă citeva cicluri de d.l. la unele instalații. Deshidratarea se impune ca o primă cale de ameliorare a lignitului brut, dar numai în cazul în care acesta conține cenușă puțină, se prezintă în bucăți mari și există consumatori masivi de combustibil solid. Caracteristicile ligniților deshidratați sint prezentate în tabelul 3. D.l. mărește în oarecare măsură prețul de cost al unității calorice utile, cca 10–30%. Deshidratarea nu este indicată în cazul în care lignitul brut conține o cantitate mare de steril, procesul de contracție care are loc în timpul deshidratării ducînd la rezultate negative. În ansamblu, deshidratarea, ca procedeu de ameliorare specific cărbunilor bruni lemnoși, trebuie luată în considerare, fiind una din căile de înnobilare a lignitului brut, cu condiția ca acesta să nu conțină prea multă cenușă.

*Tabelul 1*

**Ciclul de deshidratare a lignitului (exemplu)**

| Nr. | Specificație | Durata min |
|---|---|---|
| 1 | Încărcarea autoclavei | 15 |
| 2 | Preîncălzire cu abur de 4–8 at din autoclava vecină — egalizare | 20 |
| 3 | Încălzire cu abur saturat — saturație | 15 |
| 4 | Purjarea condensatului | 5 |
| 5 | Încălzirea cu abur supraîncălzit (350 °C; 25 at) — penetrație | 35 |
| 6 | Destinderea de la 25 at la 4–8 at în autoclava vecină — egalizare | 20 |
| 7 | Evacuarea aburului rămas în atmosferă | 5 |
| 8 | Vacuum | 20 |
| 9 | Descărcarea lignitului | 15 |
| | | Total: 150 |

*Tabelul 2*

**Ciclul de deshidratare a lignitului (exemplu)**

| Nr. | Specificație | Durata min |
|---|---|---|
| 1 | Încărcarea autoclavei | 10 |
| 2 | Egalizare cu abur 5–6 at | 10 |
| 3 | Purjarea condensatului | 5 |
| 4 | Preîncălzire — abur saturat 10–12 at | 20 |
| 5 | Purjarea condensatului | 5 |
| 6 | Încălzirea cu abur supraîncălzit 20–22 at — penetrație | 30 |
| 7 | Detenta | 10 |
| 8 | Purjarea condensatului | 25 |
| 9 | Vacuum — 0,6 at | 40 |
| 10 | Echilibrare | 5 |
| 11 | Descărcare | 30 |
| | | Total: 190 |

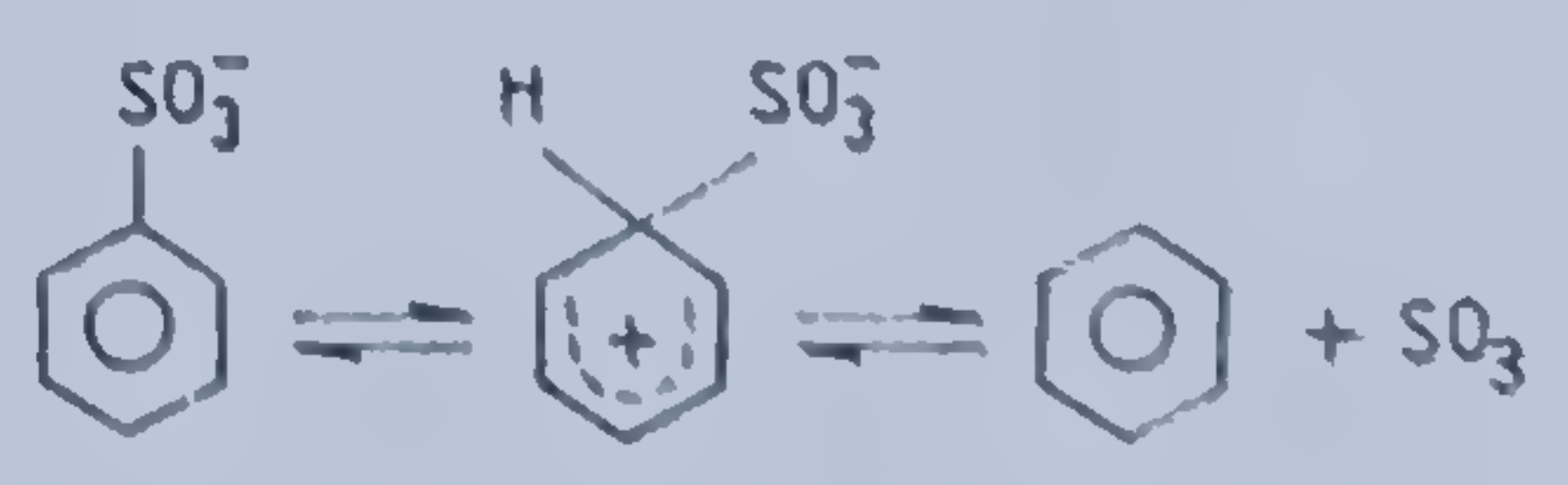
*Tabelul 3.*

**Caracteristicile ligniților deshidratați**

| Nr. | Cărbune | Caracteristică după deshidratare | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Umiditate % | Cenușă % | Puterea calorifică inferioară kcal/kg |
| 1 | tip A | 14–16 | 20–25 | 3800–4200 |
| 2 | tip B | 16–18 | 25–30 | 3500–3800 |

**DESORBȚIE**, operație unitară care are drept scop îndepărtarea unui component sau a unui amestec de componenți reținut în masa sau pe suprafața unei substanțe. Dacă **d.** urmează unui proces de absorbție, operația urmărește eliberarea gazelor absorbite într-un lichid. În acest caz se folosește și termenul de *stripare*. **D.** poate avea drept scop și îndepărtarea unor substanțe reținute pe suprafața altor materiale, caz în care **d.** este operația inversă adsorbției. În oricare din aceste situații, fenomenele fizico-chimice sînt similare celor descrise la absorbția gaz-lichid și la adsorbție, cu deosebirea că se petrec în sens opus. Echilibrele de absorbție sau adsorbție sînt deplasate spre regiunile în care substanțele absorbite sau adsorbite sînt eliberate din absorbant sau adsorbant. Dacă absorbția și adsorbția decurgeau favorabil la presiuni mari și temperaturi coborîte, **d.** decurge la presiuni reduse și temperaturi ridicate. Pentru calculul aparatelor de **d.**, relațiile prezentate la *absorbție gaz-lichid*, *absorber* și *adsorbție* se păstrează cu deosebirea că semnul forțelor de acțiune ale proceselor (diferențele de concentrație a componentului absorbit sau adsorbit în masa de fluid supusă absorbției sau adsorbției și în absorbant sau adsorbant) au semn opus. Poziția relativă a curbei de echilibru și a dreptei de operație se schimbă la **d.** față de cazul absorbției gaz-lichid sau al desorbției.
V. *Absorbție gaz-lichid*, *Absorber*, *Adsorbție*

**DESULFONARE**, reacție de substituție cu hidrogen a grupei sulfonice dintr-un acid arilsulfonic. După mecanismul reacției, se disting **d.** hidrolitică și **d.** reductivă.
**D.** *hidrolitică* este inversa reacției de sulfonare a hidrocarburilor aromatice:

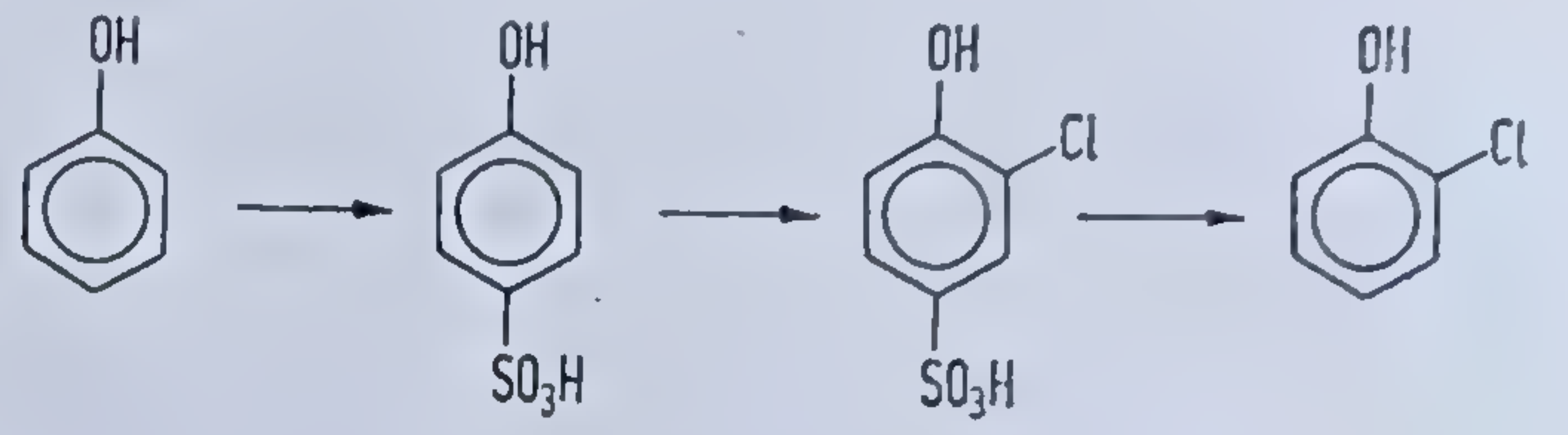


Sulfonarea hidrocarburilor aromatice este o reacție reversibilă, datorită stabilității agentului electrofil, trioxidul de sulf. **D.** hidrolitică se realizează prin încălzirea acidului sulfonic cu apă în mediu acid, cel mai frecvent cu acid sulfuric; dacă acesta poate da reacții de oxidare, se folosește acid clorhidric, acid fosforic, acid acetic etc. În unele cazuri, acidul sulfonic singur asigură o aciditate suficientă. Fiind o reacție de substituție electrofilă aromatică, **d.** hidrolitică este accelerată de substituenţii cu efect donor de electroni şi încetinită de substituenţii cu efect atrăgător de electroni, efectul fiind mai puternic cînd aceşti substituenţi sînt în *orto-* sau *para-* faţă de gruparea sulfonică (v. însă acizii toluensulfonici în tabelul 1). În general, **d.** hidrolitică este favorizată în poziţiile sau compuşii care s-au şi sulfonat uşor. **D.** hidrolitică începe la o anumită temperatură, caracteristică fiecărui acid sulfonic; aceasta permite **d.** selectivă într-un amestec de izomeri.

*Tabelul 1*

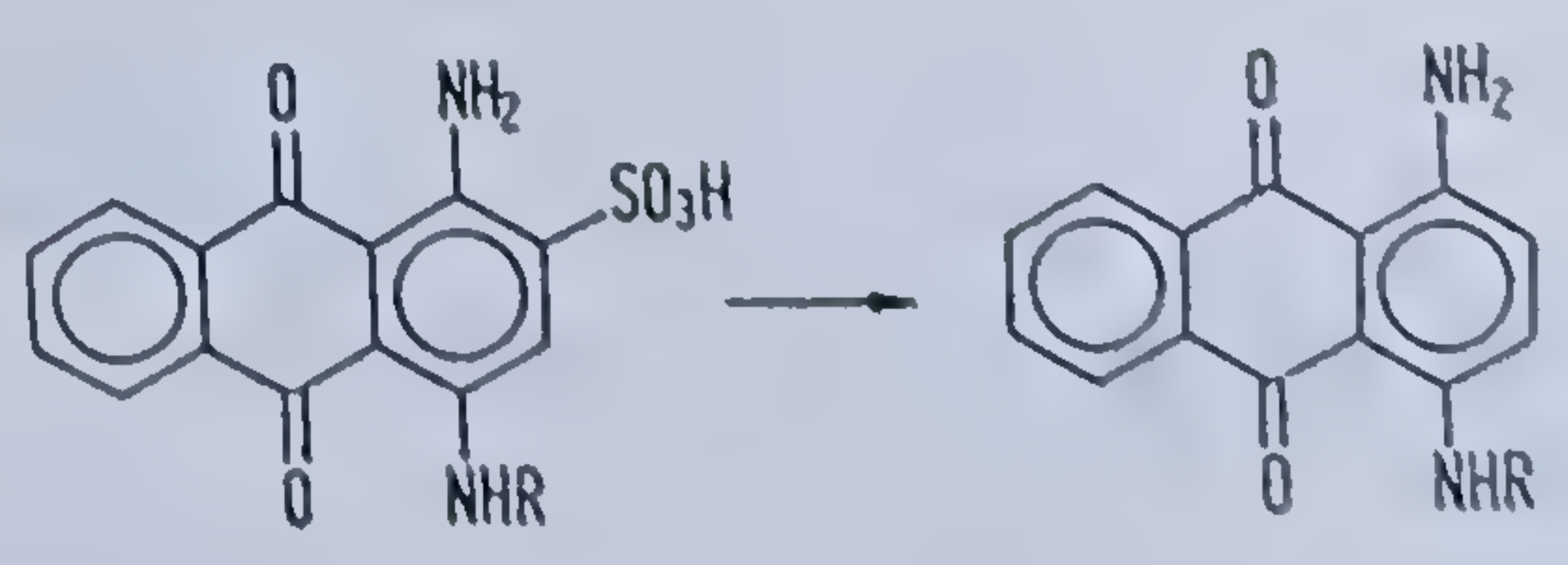
| Grupa aril a acidului sulfonic | Temperatura de desulfonare °C |
|---|---|
| $C_6H_5-$ | 227 |
| $o$-$CH_3C_6H_4-$ | 188 |
| $m$-$CH_3C_6H_4-$ | 155 |
| $p$-$CH_3C_6H_4-$ | 186 |
| $2,4$-$(CH_3)_2C_6H_3-$ | 137 |
| $3,4$-$(CH_3)_2C_6H_3-$ | 175 |
| $m$-$C_6H_4(COOH)-$ | 160 |
| $m$-$ClC_6H_4-$ | 182 |
| $p$-$ClC_6H_4-$ | 200 |
| $p$-$HOC_6H_4-$ | 125 |
| $\alpha$-$C_{10}H_7-$ | 75 |
| $\beta$-$C_{10}H_7-$ | 115 |

**D.** hidrolitică a alchilbenzenilor are loc cu atît mai uşor cu cît nucleul benzenic este mai substituit: acidul mesitilensulfonic se desulfonează prin încălzire la 80°C cu acid clorhidric 38 %, acidul 2,4,6-trietilbenzensulfonic se desulfonează la recristalizarea din etanol. La acizii benzensulfonici *orto*-alchilaţi, **d.** este favorizată şi printr-un efect steric: în încercarea de a desulfona acidul 2,3-dimetilbenzensulfonic se obţine acidul 3,4-dimetilbenzensulfonic. Tot din cauza efectului steric, acidul octahidroantracensulfonic se desulfonează mai uşor decît acidul octahidrofenantrensulfonic. Acizii halogenobenzensulfonici se desulfonează mai greu decît acizii alchilbenzensulfonici: acizii di-, tri- şi tetrabrombenzensulfonici hidrolizează cînd sînt trataţi cu acid clorhidric sau bromhidric concentrat la temperaturi cuprinse între 150°C şi 250°C. Acizii fenolsulfonici se desulfonează uşor în ordinea *o-*, *p-*, *m-*. În seria derivaţilor naftalinsulfonici, **d.** are loc mai uşor în poziţia $\alpha$ decît în $\beta$; din acizii 1,6- sau 1,5-naftalindisulfonici nu se obţine acid 2-naftalinsulfonic, ci direct naftalina, deoarece acidul monosulfonat se desulfonează mai uşor decît acidul disulfonat. Acidul 1-naftol-2,4-disulfonic dă la încălzire cu acid clorhidric un amestec de acizi 2- şi 4-monosulfonici; la fel, unii acizi amino-naftalindisulfonici pot fi desulfonaţi în trepte. **D.** acidului 2-naftol-1-sulfonic are loc mai uşor chiar decît în cazul acizilor fenolsulfonici. Acidul naftionic se hidrolizează la 1-naftilamină prin încălzire cu acid sulfuric 80 % la 180°C. Acidul 1-aminonaftalin-3,8-disulfonic la încălzire cu apă trece în acid 1-amino-naftalin-3-sulfonic, apoi în acid 1-naftol-3-sulfonic care se desulfonează la $\alpha$-naftol. Derivaţii antracensulfonici se desulfonează uşor în poziţiile 9 şi 10; prin încălzirea acidului antracen-2,9-10-trisulfonic cu acid clorhidric 20 % se obţine acid antracen-2-sulfonic. Acesta, ca şi acidul antracen-1-sulfonic poate fi desulfonat cu acid sulfuric 50 %, la 190. . .200°C, în prezenţa unei sări de mercur. **D.** acidului antrachinon-2,6-disulfonic se poate opri la derivatul monosulfonat. Prezenţa unei grupe hidroxil uşurează **d.** acizilor antrachinon sulfonici, în special dacă este în *orto-* sau *para-* faţă de gruparea sulfonică; în cazul acizilor cu mai multe grupări sulfonice, suferă **d.** cele care se găsesc pe acelaşi nucleu cu grupa hidroxil. **D.** hidrolitică se foloseşte la separarea izomerilor xilenului (v. *Xileni*), la recuperarea clorbenzenului din acidul sulfonic produs secundar la fabricarea DDT-ului, la purificarea acidului naftalin-2-sulfonic (v. *Acizi naftalinsulfonici*) şi prepararea acizilor naftolsulfonici prin **d.** parţială a acizilor naftolici polisulfonaţi. Tot prin **d.** se recuperează antrachinona din acidul antrachinon-1,8-disulfonic obţinut ca produs secundar la fabricarea acidului antrachinon-1-sulfonic. Sulfonarea urmată de **d.** se aplică în sinteza intermediarilor aromatici pentru a dirija substituţia sau a conferi solubilitate într-o anumită etapă; un exemplu este sinteza *o*-halofenolilor:



**D.** este o etapă în următoarele sinteze de intermediari pentru coloranţi: 4-nitrodifenilamină, acid Schaffer, acid R, acid amino-I.

**D.** *reductivă* este reacţia de reducere a acizilor sulfonici aromatici la hidrocarburile respective. Spre deosebire de **d.** hidrolitică, în **d.** reductivă gruparea sulfonică este eliminată ca ion de sulfit sau dioxid de sulf, în funcţie de *p*H-ul mediului de reacţie. Substituenţii atrăgători de electroni uşurează reacţia, cei respingători de electroni o îngreuiază. Acizii benzensulfonici pot fi reduşi doar electrolitic în mediu puternic bazic, cu o densitate de curent mare. În aceste condiţii reacţionează acidul benzensulfonic, acidul metanilic şi acizii sulfobenzoici; acizii sulfanilic şi *p*-fenolsulfonic nu pot fi reduşi. Acizii naftalinsulfonici reacţionează mult mai uşor; reducerea se poate face electrolitic sau cu amalgam de sodiu în mediu slab acid, sau cu praf de zinc în mediu bazic. Practic, are loc numai **d.** în $\alpha$. Acizii 1-naftilamino-4- şi 5-sulfonici se desulfonează electrolitic, dar nu şi acizii 6- şi 7-sulfonici. Acizii 1,4- şi 1,5-naftolsulfonici se reduc greu, în timp ce izomerii 1,2- şi 2,6- nu reacţionează. **D.** reductivă se aplică cel mai bine derivaţilor antrachinonei. Ca agenţi reducători se pot folosi amalgam de sodiu, zinc, staniu, ditionit de sodiu sau glucoză. În unele cazuri, nu are loc **d.**, ci reducerea antrachinonei la antranol sau antracen. **D.** decurge fără reducerea antrachinonei la acizii hidroxi- şi amino-antrachinonsulfonici. **D.** reductivă se aplică la sinteza unor intermediari pentru coloranţi şi la sinteza coloranţilor 1-amino-4-arilamino- (sau alchilamino-) antrachinonici:



**DESULFURARE**, operaţie de eliminare a sulfului sau a unor compuşi cu conţinut de sulf (hidrogen sulfurat, mercaptani, sulfuri) din produse petroliere, gaze de cocserie, benzen şi aliaje feroase, în vederea purificării. **D.** este necesară deoarece aceşti compuşi scad calitatea produselor şi unora le conferă miros neplăcut. În metalurgie, **d.** urmăreşte îndepărtarea sulfului în special din fonte şi oţeluri. S provine din încărcătura de minereu ($FeS_2$, FeS, ZnS, PbS, sulfaţi) şi din cocs, ajungînd la cca 4—10 kg sulf pe tonă. Sulful are solubilitate nelimitată în topitură, fiind foarte puţin solubil

(0,015 – 0,0020%) în fierul solid. Prezența lui determină așa-numita „fragilitate la roșu", care apare la temperaturi de 820 . . . 1200°C, reducînd substanțial rezistența produselor siderurgice. Solubilitatea sulfului în aliajele feroase este influențată de prezența metalelor care dau sulfuri mai stabile decît sulfura feroasă cum sînt manganul, aluminiul, lantanul, cromul ș.a. și de către elementele care reduc solubilitatea și activitatea lui în fier, cum sînt carbonul și fosforul. La elaborarea fontei, feroaliajelor și oțelului, **d.** se realizează, în cea mai mare parte, cu ajutorul zgurilor bogate în oxid de calciu; operația are loc în creuzetul furnalului unde, în prezența carbonului, se produce reacția:

$$\begin{array}{l} FeS + CaO = CaS + FeO \\ FeO + C = Fe + CO \quad . \\ \hline FeS + CaO + C = CaS + Fe + CO \end{array}$$

Formarea sulfurii de calciu este influențată de temperatura din creuzet, de bazicitatea și cantitatea de zgură. În cazul unor cantități mari de sulf, efectuarea unei **d.** optime necesită elaborarea unor zguri cu bazicitate ridicată, respectiv cantități tot mai mari de sulfură de calciu. Pentru a menține viscozitatea normală a zgurii, se adaugă pînă la 5—7% MgO și 4—6% MnO și se crește temperatura în mod corespunzător. Manganul are un rol însemnat în procesul de **d.**, deoarece fiind mai electronegativ ca fierul, leagă sulful dizolvat și îi reduce activitatea:

$$FeS + Mn = MnS + Fe$$

Sulfura de mangan cu p.t. 1620°C, insolubilă în oțel, mai stabilă ca sulfura feroasă, trece cu viteză mare în zgură. Introducerea de cantități sporite de mangan are avantajul că **d.** continuă și după evacuarea din furnal. **D.** este îmbunătățită și de prezența titanului, zirconiului și magneziului, care micșorează concentrația în oxigen și formează sulfuri în oțel. **D.** fontei se poate continua și în afara furnalului. Procesul se bazează pe folosirea unor agenți desulfuranți cum sînt $Na_2CO_3$, $K_2CO_3$, CaO etc. La cald carbonatul de sodiu se descompune în oxid, care reacționează cu sulful:

$$FeS + Na_2O = FeO + Na_2S$$

Tratarea fontei cu oxid de calciu se efectuează în cuptoare rotative, cînd are loc reacția:

$$CaO + S + C = CaS + CO$$

În cazul elaborării oțelului, **d.** se realizează în cuptoare Siemens-Martin prin adăugare de mangan, sau în cuptoare electrice; cînd raportul $CaO/SiO_2$ este 3—3,5, se îndepărtează pînă la 50% din sulf. În convertizorul cu oxigen, **d.** se intensifică atunci cînd raportul $\frac{CaO}{SiO_2} > 2$. Cu 12—20% zgură se îndepărtează pînă la 50—75% sulf din sulful inițial. **D.** se poate îmbunătăți prin adăugarea în oala de turnare, la evacuare, de oxid sau carbonat de stronțiu.

**DESULFURAREA COCSULUI**, totalitatea metodelor aplicate fie cărbunilor, fie procesului tehnologic ca atare sau cocsului, cu scopul obținerii unui cocs cu conținut redus de sulf cerut atît de metalurgie, cît și de industria chimică. Acțiunea dăunătoare a sulfului din cocs în procesul de elaborare a fontei constă în faptul că se combină cu fierul, dizolvîndu-se în fontă sub formă de sulfură de fier. Reducerea conținutului de sulf din fontă se poate realiza prin micșorarea conținutului de sulf din cocs, care reprezintă 90—95% din sulful încărcăturii furnalului. Comportarea sulfului din cărbune în procesul de cocsificare are o mare importanță practică deoarece duce la obținerea unui cocs cu un conținut mai mare sau mai mic de sulf. În cărbuni, sulful se găsește sub următoarele forme: sulf piritic, sulf organic, sulf sulfat și sulf elementar. Un exemplu privind transformarea formelor de sulf din cărbune în procesul pirogenetic este prezentat în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Transformarea formelor de sulf din cărbune în procesul pirogenetic**

| Forma de sulf | Sulf inițial % | Temperatura de pirogenare, °C | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 300 | 400 | 500 | 600 | 1000 |
| Sulf piritic | 1,75 | 1,75 | 1,42 | 0,31 | 0,00 | 0,00 |
| Sulf sulfat | 0,71 | 0,55 | 0,44 | 0,01 | 0,01 | 0,00 |
| Sulf organic | 1,79 | 1,63 | 1,51 | 1,70 | 1,87 | 1,81 |
| Sulf sulfură | 0,00 | 0,13 | 0,44 | 0,93 | 0,82 | 0,84 |
| $H_2S + CS_2$ | 0,00 | 0,19 | 0,39 | 1,20 | 1,39 | 1,44 |
| suma | 4,25 | 4,25 | 4,20 | 4,15 | 4,09 | 4,09 |

Din 4,25% sulf inițial, la 1000°C rămîne în cocs 2,6% adică 62,3% din sulful total, în produsele volatile 1,6%, adică 37,7% din sulful total, din care 33,9% revine hidrogenului sulfurat. În timpul încălzirii cărbunilor, formele de sulf suferă următoarele schimbări: pirita trece în FeS sau $Fe_2S_3$ și sulf, sulful se combină cu hidrogenul dînd hidrogen sulfurat, sulfații trec în sulfură, sulful organic trece parțial în hidrogen sulfurat, parțial se degajă sub formă de combinații organice volatile, iar sulfurile trec în combinații organice nevolatile. Trecerea sulfului piritic și a sulfului organic din cărbuni în alte forme de sulf din cocs sînt prezentate în tabelele 2 și 3. Din tabelul 2 se observă că sulful piritic trece practic în toate formele de sulf rezultate la cocsificare. Tot din tabelele 2 și 3 se poate observa că adausul de $NH_4Cl$ frînează trecerea sulfului piritic în sulf organic și ușurează trecerea lui în gaz sub formă de hidrogen sulfurat. Adausul de perclorat de potasiu are o influență inversă, ajutînd trecerea sulfului piritic în sulf organic. Toate formele de sulf din cărbuni participă într-o măsură mai mare sau mai mică la formarea tuturor compușilor de sulf în cocs, gaze și gudroane. **D.c.** se poate realiza prin metode mecanice și prin metode chimice.

*Tabelul 2*

**Trecerea sulfului piritic din cărbune în alte forme de sulf din cocs**

| Forme de sulf | Sulful piritic din cărbune trecut în alte forme | | |
|---|---|---|---|
| | Fără adaos | Cu adaos de 10% $NH_4Cl$ | Cu adaos de 3 % $KClO_4$ |
| Sulf sulfură | 24,39 | 25,11 | 37,00 |
| Sulf organic | 24,80 | 11,00 | 20,66 |
| Hidrogen sulfurat | 47,51 | 68,41 | 39,37 |
| Sulfură de carbon | 0,42 | 0,40 | 1,27 |
| Total | 97,12 | 97,92 | 98,30 |

*Tabelul 3*

**Trecerea sulfului organic din cărbuni în alte forme de sulf din cocs**

| Forme de sulf | Sulful organic din cărbune trecut în alte forme | | |
|---|---|---|---|
| | Fără adaos | Cu adaos de 10 % $NH_4Cl$ | Cu adaos de 3 % $ClO_4$ |
| Sulf organic | 49,10 | 54,63 | 31,70 |
| Sulf sulfură | 7,76 | 9,00 | 7,70 |
| Hidrogen sulfurat | 41,09 | 34,31 | 57,25 |
| Sulfură de carbon | 0,50 | 0,55 | 0,50 |
| Total | 98,45 | 98,49 | 97,15 |

**Reducerea sulfului prin metode mecanice (preparare).** Dezvoltarea și perfecționarea metodelor de preparare au făcut posibilă reducerea conținutului de sulf din cărbune, odată cu îndepărtarea sterilului. Operația se poate realiza numai pentru sulful piritic și numai dacă granulația piritei incluse în cărbune este mare (peste 1—2 mm). Metoda nu se poate aplica pentru sulful organic și sulful piritic fin disiminat în masa cărbunoasă. Din punct de vedere teoretic, **d.c.** pe cale mecanică permite numai eliminarea sulfului piritic, iar randamentul acestei eliminări depinde de gradul de finețe al cărbunelui spălat. Pentru îndepărtarea totală a sulfului piritic pe această cale, cărbunele măcinat trebuie să aibă o granulație de același ordin de mărime ca și granulele fine de pirită incluse în el. O spălare la o granulație fină este inaplicabilă și nerentabilă. Limitarea acestei metode a generat o serie de cercetări privind desulfurarea prin metode chimice.

**Metode chimice de d.c.** Aceste metode se clasifică după materialul supus desulfurării, temperatura de desulfurare și agentului desulfurat. Desigur sînt posibile sisteme de clasificare bazate pe combinarea clasificărilor. Primul criteriu are la bază obiectul supus desulfurării, cărbunele sau cocsul. În general însă, toate metodele cunoscute de desulfurare se adresează cocsului sau semicocsului, chiar dacă desulfurarea începe de la stadiul de cărbune. Pentru cărbune se cunosc două metode de desulfurare, și anume: desulfurarea cu $HNO_3$ diluat și desulfurarea cu $Fe_2(SO_4)_3$. În funcție de temperatura de desulfurare, aceasta se poate face la temperatură joasă sau la temperatură ridicată. Ca agent desulfurant se pot folosi adausuri anorganice și gaze.

*Desulfurarea cu adausuri anorganice.* Această metodă constă în adăugarea în șarja de cocsificare a unor substanțe anorganice, neutre, acide, bazice, oxidante sau reducătoare. Desulfurarea poate avea loc în procesul de pirogenare a șarjei, iar în alte cazuri cocsul rezultat este tratat ulterior cu alte substanțe în scopul desulfurării. Folosirea substanțelor anorganice acide, ca de exemplu $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $MnCl_2$ nu a dus la desulfurare în procesul de cocsificare. Din adausurile anorganice cu caracter neutru cele mai bune efecte de desulfurare le dau NaCl și $NH_4Cl$. Astfel, prin adăugare de NaCl la un tip de cărbune s-a obținut o desulfurare de 80 % la o temperatură finală de 850°C. Alți cercetători au folosit soluții de NaCl și $NH_4Cl$, pe care le-au adăugat la un cărbune de cocs. Rezultatele obținute au arătat o scădere sensibilă a conținutului de sulf în cocs față de cocsul fără adaus. Adausurile anorganice bazice sînt cele mai frecvent folosite pentru blocarea sau îndepărtarea sulfului. Substanțele care pot fi folosite în acest scop sînt: $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$, CaO, $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, $CaH_2$. Acțiunea acestor elemente se bazează pe formarea de sulfuri metalice. Cercetările efectuate în acest domeniu au arătat că $Fe_2O_3$ are o acțiune desulfurantă numai în cazul cărbunilor cu conținut ridicat de sulf, blocînd sulful sub formă de FeS. Totuși cele mai frecvente adausuri folosite au fost: CaO, $Ca(OH)_2$ și $CaCO_3$. Cercetările în acest domeniu s-au făcut cu scopul blocării sulfului sub formă de sulfură de calciu, care apoi era eliminată sub formă de $H_2S$, cu apă, în condiții de extracție osmotică. Gradul de desulfurare atins a fost de 40—45 %. Mecanismul desulfurării cu adausuri anorganice a fost foarte mult studiat. Complexitatea reacțiilor care au loc la cocsificare și care își imprimă caracterul reacțiilor de desulfurare a făcut ca să existe în momentul de față mai multe explicații posibile asupra mecanismelor de reacție. În cazul folosirii adausurilor anorganice bazice mecanismul de reacție cuprinde următoarele faze:

a) blocarea sulfului, în special a celui piritic în cazul folosirii $Ca(OH)_2$, blocarea avînd loc sub formă de CaS cu un randament proporțional cu concentrația adausului;

b) descompunerea sulfurii de calciu formate cu apă la fierbere după cocsificare sau cu vapori de apă sub presiune în timpul sau după efectuarea carbonizării

$$H_2S + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaS + 2\ H_2O$$

$$CaS + 2\ H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2S$$

În cazul utilizării adausurilor anorganice neutre se presupune descompunerea $NH_4Cl$ sau NaCl cu formare de HCl. Acesta atacă FeS transformîndu-l în $FeCl_2$ și $H_2S$, evitînd în acest fel trecerea sulfului piritic sub forma de sulf organic. Această reacție are loc în momentul în care cărbunele se află în stare plastică și în stare de formare a semicocsului. O altă explicație a mecanismului de reacție este legată de acțiunea specifică a fiecărui adaus în parte funcție de vîrsta chimică și proprietățile cărbunelui. Cu ajutorul izotopilor s-a pus în evidență acțiunea specifică a $NH_4Cl$ și $KClO_4$ asupra repartiției formelor de sulf în cărbuni în timpul cocsificării. O altă ipoteză privind mecanismul desulfurării cu substanțe anorganice este descompunerea substanței adăugate și volatilizarea ei parțială sau totală, cu mărirea fazei gazoase a descompunerii cărbunelui. Bazele degajate din vaporizare sau din descompunerea substanței organice se adaugă celor rezultate din piroliza cărbunelui, le diluează și implicit micșorează concentrația de $H_2S$ din gaze.

*Desulfurarea cu agenți gazoși.* Foarte multe lucrări au studiat **d.c.** cu agenți desulfuranți gazoși, atît cu gaze individuale, cît și cu diverse amestecuri. Aceste încercări sînt bazate pe faptul că atmosfera în care are loc carbonizarea sau semicarbonizarea are un mare efect asupra conținutului de sulf al cocsului sau semicocsului. În calitatea de gaze reducătoare pentru îndepărtarea sulfului din cărbuni s-au folosit hidrogenul, oxidul de carbon, dioxidul de carbon, gazul de apă etc. Aceste gaze s-au folosit individual, sau în amestec și s-au aplicat atît cărbunelui, cît și cocsului. Hidrogenul sau gazul reducător nu reacționează numai cu sulful, ci și cu carbonul cocsului ceea ce duce la o gazeificare importantă a materialului și mărirea cenușii sale. Pe de altă parte, gradul de gazeificare a cărbunelui este proporțional cu temperatura la care are loc desulfurarea. Pe lîngă natura atmosferei desulfurante un mare rol îl are starea aerodinamică a materialului. Unele încercări mai recente, care au folosit fluidizarea, au reușit să desulfureze semicocsul de la 1,95 % la 0,36 % la temperatura de 880°C. Prin aceste încercări s-a căutat să se elimine în mare măsură degazeificarea masei cărbunoase prin adăugare de metan. Totuși, în ceea ce privește aplicarea desulfurării cu gaze reducătoare pe scară pilot și industrială nu se cunosc decît puține exemple. În calitate de agenți oxidanți gazoși se pot folosi: aerul, clorul și amestecuri abur—aer și abur—aer—azot. Posibilitatea desulfurării cărbunilor cu gaze oxidante, în special cele conținînd oxigen, se bazează exclusiv pe proprietatea reducătoare a piritei sau marcasitei față de oxigen. Atît marcasita, cît și pirita sînt sensibil oxidate la temperaturi joase de amestecuri formate din abur și aer. În fig. 1 este prezentată oxidabilitatea piritei și marcasitei pure cu aer saturat cu vapori de apă, la diverse temperaturi, în funcție de timp. Din această diagramă rezultă că la temperaturi joase marcasita se oxidează mai ușor decît pirita, în timp ce la temperaturi mai ridicate situația se inversează. În condiții naturale, oxidarea piritei are loc cu un amestec abur—aer, după reacția:

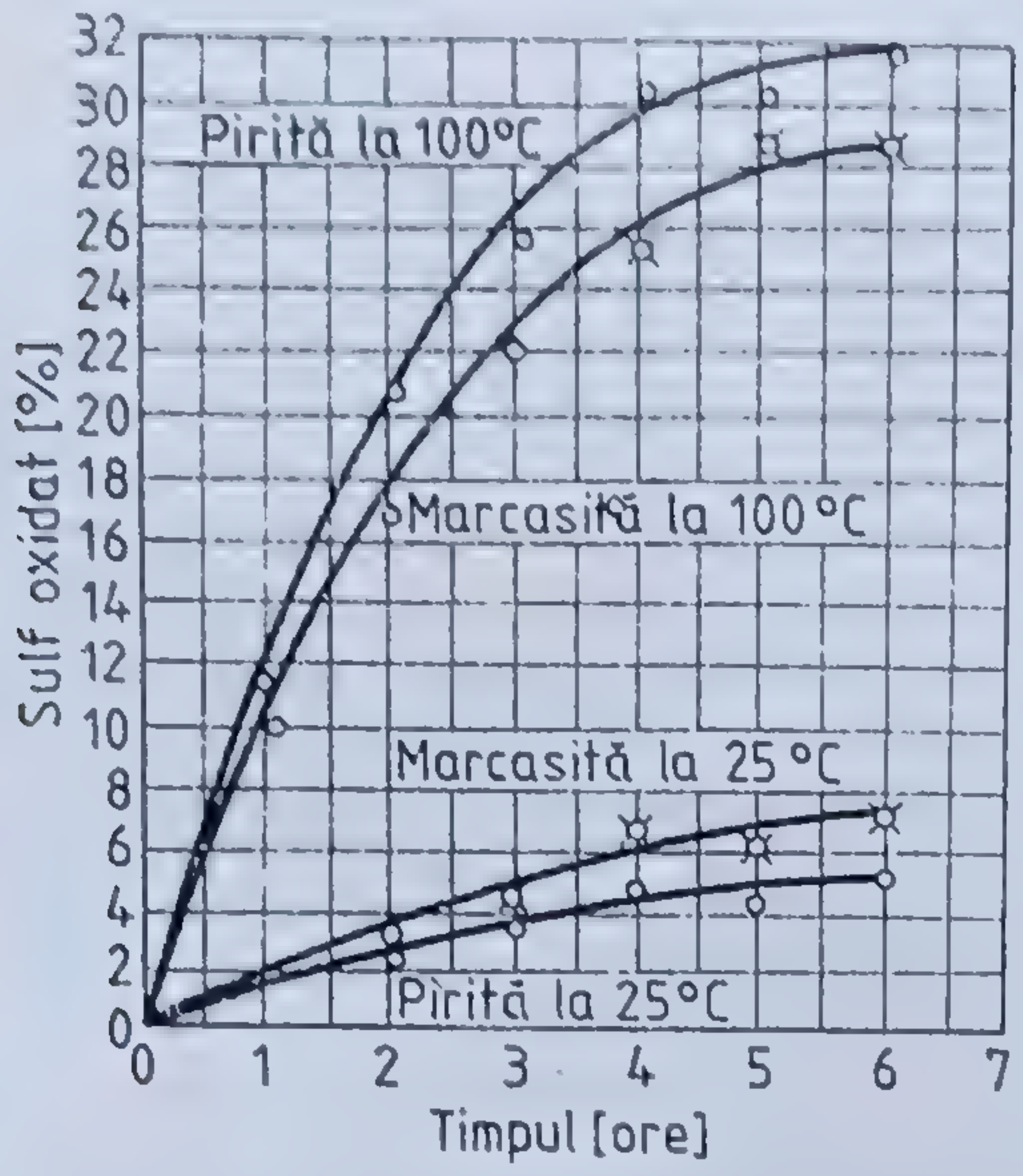


Fig. 1. Oxidabilitatea piritei și marcasitei pure cu abur saturat cu vapori de apă la diverse temperaturi, în funcție de timp.

$$2\,FeS_2 + 7\,O_2 + 2\,H_2O_{vap} \rightarrow 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4$$

iar $FeSO_4$ în condiții oxidante trece în $Fe_2(SO_4)_3$. Reacția de oxidare a piritei la temperaturi scăzute a fost puțin studiată. Unii autori presupun că întîi are loc descompunerea piritei în FeS și S elementar, urmată de oxidarea FeS la $SO_2$ și $Fe_2O_3$. Alți autori susțin că la oxidarea piritei sub 300°C se formează întîi sulfați, iar peste 300°C se formează oxizi. Reacțiile principale care pot avea loc la oxidarea piritei cu oxigenul din aer sînt:

$$FeS_2 + 3O_2 \rightarrow FeSO_4 + SO_2 \qquad (1)$$

$$FeS_2 + 2\,O_2 \rightarrow Fe + 2\,SO_2 \qquad (2)$$

$$4\,FeS_2 + 3\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 4\,S_2 \qquad (3)$$

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2 \qquad (4)$$

$$3\,FeS_2 + 8\,O_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 6\,SO_2 \qquad (5)$$

$$3\,FeS_2 + 5\,O_2 \rightarrow 2\,FeO + 4\,SO_2 \qquad (6)$$

$$2\,FeS_2 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,FeS + 2\,SO_2 \qquad (7)$$

Concomitent cu aceste reacții, pot avea loc și reacții secundare, dar acestea sînt mai puțin probabile. Variația valorilor termodinamice ale reacțiilor studiate în funcție de temperatură sînt prezentate în tabelul 4 și fig. 2. Ordinea decurgerii reacțiilor este aceeași, atît la temperaturi mici, cît și la temperaturi mari, cu singura diferență că la temperaturi mici randamentele de reacție sînt superioare celor obținute

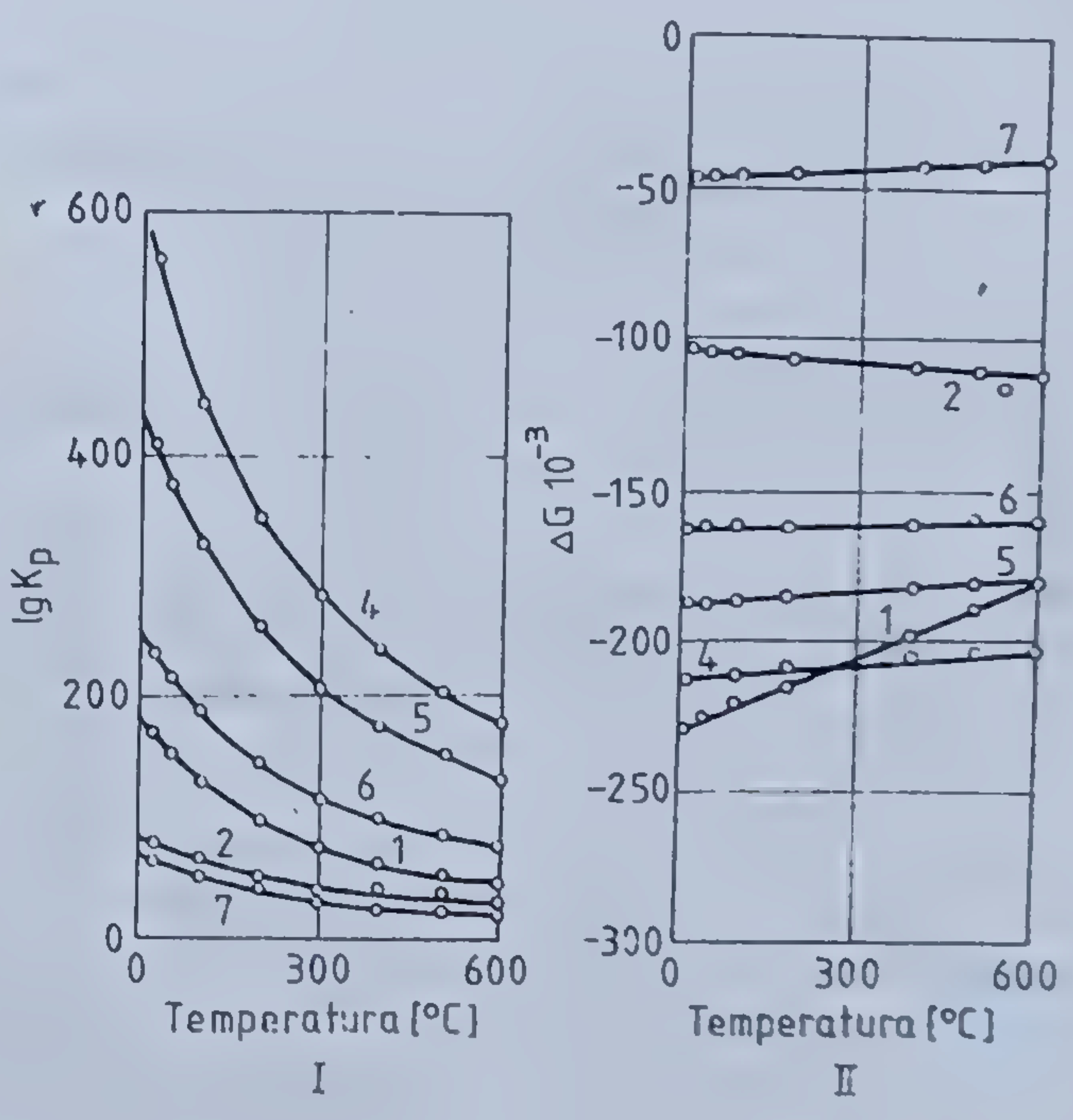


Fig. 2. Variația valorilor termodinamice ale reacțiilor studiate funcție de temperatură:
I — variația constantei de echilibru; II — variația energiei libere.

*Tabelul 4*

**Valorile termodinamice ale oxidării piritei cu oxigenul din aer**

| Nr. reacției | Reacția | la 25°C | | la 400°C | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | lg $K_p^\circ$ (atm) | ΔG° (kcal/g. mol) | lg $K_p^\circ$ (atm) | ΔG° (kcal/g. mol) |
| 1 | $FeS_2 + 3\,O_2 \rightleftarrows FeSO_4 + SO_2$ | 160,61 | —230,00 | 66,43 | —204,00 |
| 4 | $4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightleftarrows 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$ | 143,50 | —195,67 | 63,00 | —186,21 |
| 5 | $3\,FeS_2 + 8\,O_2 \rightleftarrows Fe_3O_4 + 6\,SO_2$ | 138,50 | —180,70 | 59,2 | —183,00 |
| 6 | $2\,FeS_2 + 5\,O_2 \rightleftarrows 2\,FeO + 4\,SO_2$ | 118,70 | —161,85 | 52,3 | —161,03 |
| 2 | $FeS_2 + 2\,O_2 \rightleftarrows Fe + 2\,SO_2$ | 86 80 | —118,35 | 46,5 | —141,00 |
| 7 | $2\,FeS_2 + 2\,O_2 \rightleftarrows 2\,FeS + 2\,SO_2$ | 40,76 | — 55,58 | 19,79 | — 60,93 |
| 3 | $4\,FeS_2 + 3\,O_2 \rightleftarrows 2\,Fe_2O_3 + 4\,S_2$ | 31,8 | — 47,45 | 12,05 | — 31,20 |

la temperaturi mari. Experiența arată că, deși la temperaturi mici reacția de oxidare a piritei decurge cu randamente mari, totuși viteza ei este mică. Reacțiile care pot avea loc între cărbune și agentul oxidant (abur—aer) sînt următoarele:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (8)$$

$$C + 1/2\,O_2 \rightarrow CO \qquad (9)$$

$$CO + 1/2\,O_2 \rightarrow CO_2 \qquad (10)$$

$$C + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad (11)$$

$$C + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,H_2 \qquad (12)$$

*Tabelul 5*

**Energia liberă a reacțiilor de oxidare a carbonului cu $O_2$ și $H_2O$ (kcal/mol)**

| $T_K$ | Reacția | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 298 | −94,25 | −32,78 | −61,48 | 21,85 | 20,23 |
| 400 | −94,32 | −34,97 | −59,35 | 18,54 | 15,01 |
| 500 | −94,33 | −37,13 | −57,25 | 15,24 | 12,71 |
| 600 | −91,44 | −39,30 | −55,14 | 11,85 | 10,33 |
| 600 | −94,49 | −41,45 | −53,03 | 8,45 | 7,86 |
| 800 | −94,53 | −43,57 | −50,93 | 5,04 | 5,33 |

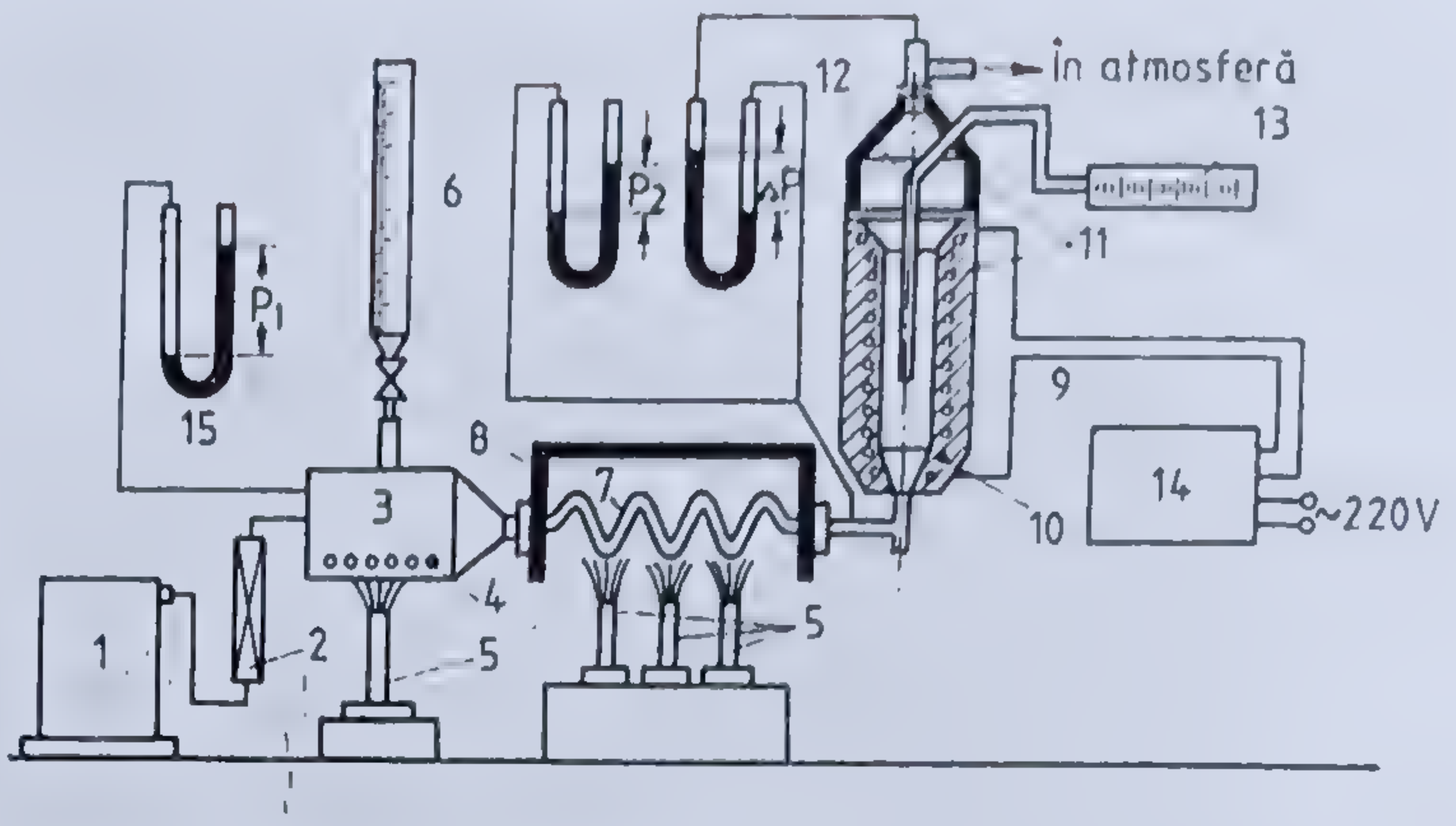


Fig. 3. Schema instalației pentru desulfurarea cărbunilor în strat fix:

*1* — suflantă aer; *2* — rotametru; *3* — generator de abur; *4* — bec de gaz; *5* — cuptor; *6* — retortă; *7* — baie azotit — azotat; *8* — bombă pentru desulfurare; *9* — degudronator; *10* — refrigerent; *11* — vas pentru măsurarea aburului condensat; *12* — manometru; *13* — rezistențe de încălzire; *14* — termometru.

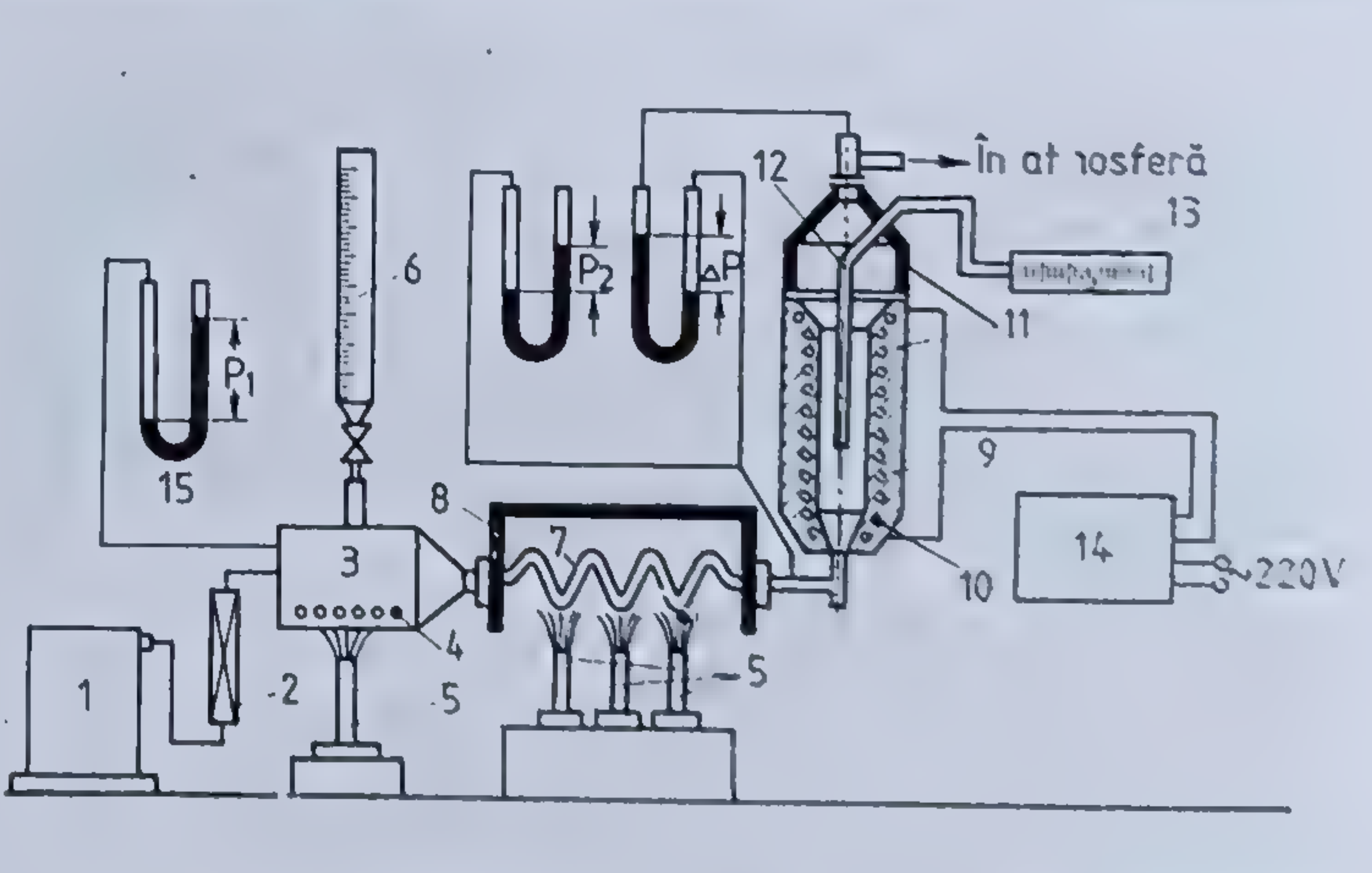


Fig. 4. Schema instalației pentru desulfurarea cărbunilor prin fluidizare:

*1* — suflantă aer; *2* — rotametru; *3* — vaporizator și amestecător; *4* — umplutură din bucăți de fier; *5* — becuri de gaz; *6* — biuretă gradată, cu apă; *7* — serpentină de încălzire; *8* — carcasă de izolație; *9* — pat de cărbune; *10* — rezistență de încălzire; *11* — izolația fluidizorului; *12* — termocuplu; *13* — milivoltmetru; *14* — autotransformator; *15, 16, 17* — manometre cu apă.

Energiile libere ale reacțiilor de oxidare a carbonului cu $O_2$ și $H_2O$ sînt prezentate în tabelul 5. Observînd datele din acest tabel se poate trage concluzia că reacțiile de oxidare a carbonului cu $O_2$ devin posibile la temperaturi joase, între 25°C și 500°C. Reacția carbonului cu apa nu are loc în acest interval de temperatură, aburul jucînd rol protector față de carbon chiar în prezența oxigenului. În timpul procesului de desulfurare, arderea și gazeificarea carbonului sînt fenomene nedorite, de aceea trebuie pe cît posibil limitate. Această limitare se poate face introducînd în gazele de reacție, gaze inerte care micșorează presiunea parțială a oxigenului. Atît din punct de vedere teoretic, cît și practic, în procesul de desulfurare pe lîngă reacțiile amintite sînt posibile și reacții inverse, de fixare a sulfului de către carbonul reactiv. Mecanismul acestor reacții este foarte complicat, natura produșilor formați în urma acestor reacții fiind necunoscută. Experimentarea acestei metode de desulfurare folosind amestecuri oxidante abur—aer și abur—aer—azot s-a făcut în unele țări pe instalații de desulfurare în strat fix, precum și în strat fluidizat, atît la scară de laborator, cît și la scară pilot. Schema unei astfel de instalații pentru desulfurarea cărbunilor în strat fix este prezentată în fig. 3. Pe această instalație s-au studiat următorii parametri: temperatura și durata reacției, raportul abur—aer, raportul agent desulfurant — cărbune, granulația și cenușa cărbunelui. Condițiile experimentale stabilite au fost: temperatura de reacție: 380°C; timpul de reacție: 1 h; raportul abur—aer: 85% abur + 15% aer; agent desulfurant: aer 27 m³/h, abur 204 ml/h condensat; granulația cărbunilor: 0,0—1,0 mm; cenușa cărbunilor: 8—10%. Folosind acești parametri a rezultat că procesul de desulfurare cu amestec abur—aer este posibil și la o desulfurare suficient de avansată 40—45%, arderea masei cărbunoase fiind relativ scăzută (în medie de 4—5%). Această cale de desulfurare se poate aplica cărbunilor necocsificabili destinați fabricării cocsului printr-o tehnologie nouă. Rezultatele bune obținute prin desulfurare în strat fix au dus la continuarea acestor încercări folosind fluidizarea, aceasta prezentînd o serie de avantaje ca: contactul intim dintre particulele solide și gazul de reacție; distribuția uniformă a temperaturii, evitîndu-se gradienții mari de temperatură; difuzia mai bună a gazelor prin solid; coeficienți mai buni de transfer de căldură, productivitate specifică mult mai mare. Schema instalației folosite pentru desulfurarea cărbunilor prin fluidizarea cu agent oxidant este prezentată în fig. 4. S-a studiat acțiunea diverșilor parametri care intervin în procesul de desulfurare și s-a constatat că cei mai importanți factori sînt: temperatura, timpul de reacție și durata degazării. S-a constatat că durata de degazare a cărbunelui are un rol important, o degazare relativ scurtă ducînd la valori minime pentru conținutul de sulf din semicocs. Rezultate mai bune s-au obținut cu amestec abur—aer—azot decît cu abur—aer. De asemenea, s-a constatat că procesul de oxidare a piritei din cărbuni este similar procesului de oxidare a piritei pure. În fig. 5 și 6 sînt prezentate vitezele de oxidare în cazul piritei pure, precum și a piritei din cărbuni cu agent oxidant abur—aer.

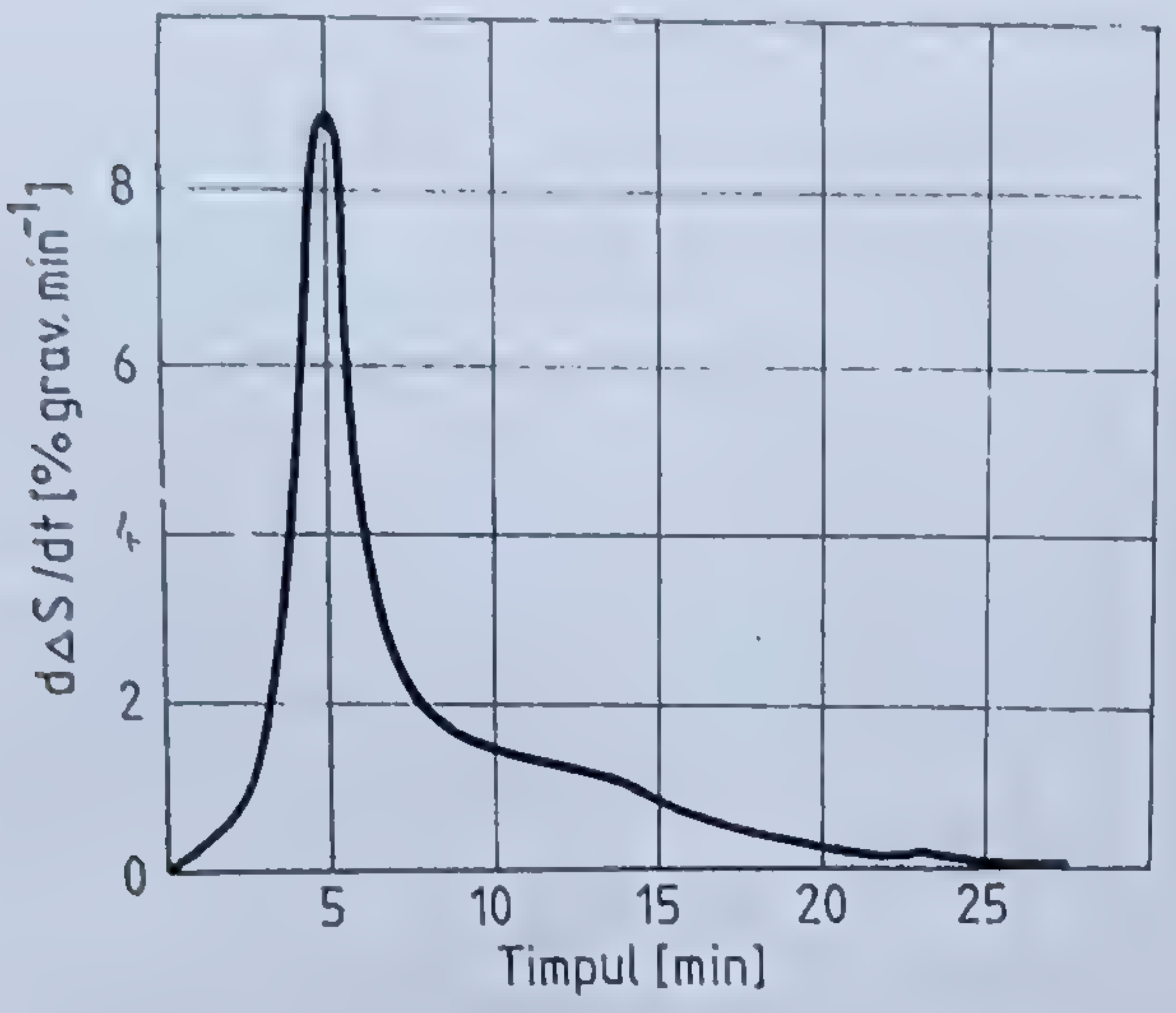


Fig. 5. Viteza de oxidare a piritei pure.

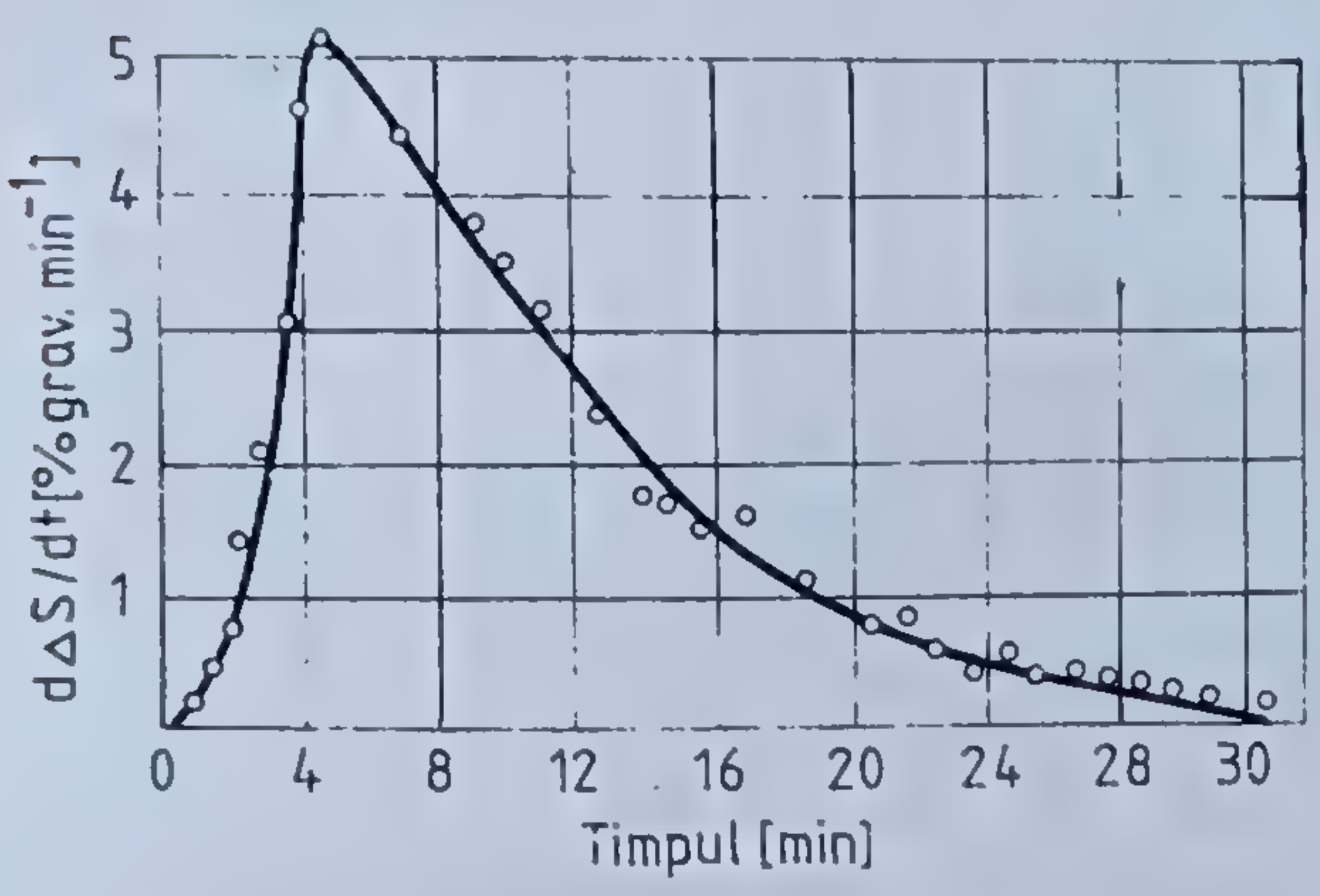


Fig. 6. Viteza de oxidare a piritei din cărbuni.

Din compararea figurilor rezultă că procesele pirogenetice care au loc în cărbuni în timpul încălzirii nu influențează mecanismul procesului de desulfurare cel puțin în perioada inițială, ci creează condițiile decurgerii procesului de desulfurare.

Pentru perioada inițială, viteza reacției este dată de relația:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K'_t t^2$$

în care: $\frac{d\varepsilon}{dt}$ este viteza de reacție, în unități relative; $K'_t = \frac{6\pi n_0 z^3}{R}$; $z$ — viteza de deplasare a frontului de reacție; $R$ — distanța dintre două centre învecinate; $n_0$ — numărul centrilor de reacție pe toată suprafața; $t$ — timpul. În cazul apariției și dezvoltării centrilor de reacție relația este:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = K''t^3$$

în care: $K'' = \frac{2\pi\alpha z^3}{R}$; $\alpha$ fiind probabilitatea apariției de noi centri de reacție, pe unitatea de suprafață în unitatea de timp.

Calculul constantelor vitezei de reacție pentru perioadele inițială și finală este prezentat în tabelele 6 și 7. Reacția topochimică de oxidare a piritei din cărbuni este de tipul reacției în care centrele apar în decursul procesului și nu există inițial. O altă concluzie care se poate trage din tabelul 6 este că vaporii de apă în absența totală a aerului nu dau naștere la centre de reacție la temperaturi pînă la 400°C. Din mecanismul de reacție descris anterior se explică numai îndepărtarea sulfului piritic din cărbune. Analizele formelor de sulf arată însă că și sulful organic este afectat, dar într-o mai mică măsură. Tot aceste experiențe arată o legătură între gradul de desulfurare și valoarea constantei vitezei de reacție în sensul că, o constantă mare a vitezei de reacție creează posibilități pentru o desulfurare mai avansată și invers. O condiție importantă a desulfurării avansate este degazarea rapidă a cărbunilor. Cu cît timpul de degazare a cărbunelui este mai scurt, cu atît gradul de desulfurare atins va fi mai mare. Pe de altă parte, timpul de degazare este invers pro-

*Tabelul 6*

**Calculul constantei vitezei de reacție pentru perioada inițială la temperatura de 380°C**

| Timp | Viteza de reacție | Constanta de reacție | | Valoarea medie a constantei |
|---|---|---|---|---|
| | | $K'$ | $K''$ | |
| $t$ | $W$ | $K'$ | $K''$ | |
| min | % min$^{-1}$ | % min$^{-3}$ | % min$^{-4}$ | % min$^{-4}$ |
| 1 | 1,00 | 1,0 | 1,00 | $K'' = 0{,}072$ |
| 2 | 0,58 | 0,145 | 0,073 | |
| 3 | 2,00 | 0,334 | 0,072 | |
| 4 | 4,50 | 0,281 | 0,070 | |
| 5 | 9,00 | 0,36 | 0,072 | |
| 6 | 4,00 | 0,11 | 0,019 | |
| 7 | 2,,0 | 0,041 | 0,006 | |

*Tabelul 7*

**Calculul constantei vitezei de reacție pentru perioada finală**

| timp $t$ min | Viteza de reacție $W$ % min$^{-1}$ | Constanta de reacție $K(t_{final} - t)^2$ % min$^{-3}$ | Valoarea medie pentru $\overline{K}(t_{final} - t)^2$ % min$^{-3}$ |
|---|---|---|---|
| 7 | 2,0 | 0,039 | $\overline{K}_{(t_f-t)^2} = 0{,}0036$ |
| 8 | 1,50 | 0,031 | |
| 9 | 1,55 | 0,0035 | |
| 10 | 1,45 | 0,0036 | |
| 11 | 1,33 | 0,0038 | |
| 12 | 1,23 | 0,0040 | |
| 13 | 1,19 | 0,0039 | |
| 14 | 1,00 | 0,0036 | |
| 15 | 0,80 | 0,0036 | |
| 16 | 0,70 | 0,0035 | |
| 17 | 0,60 | 0,0034 | |
| 18 | 0,50 | 0,0025 | |
| 19 | 0,30 | 0,0020 | |
| 20 | 0,20 | | |

porţional cu constanta vitezei de descompunere a substanţei organice a cărbunelui. Procedeul de desulfurare poate fi inclus ca o fază aparte într-unul din procedeele de fabricare a cocsului metalurgic din cărbuni neaglutinaţi, după cum poate fi utilizat şi la desulfurarea semicocsului pentru şarja clasică. Prin procedeul de desulfurare a cărbunilor cu un amestec oxidant, compus din 20% aer, 30% abur şi 50% gaze arse în strat fluidizat, la o temperatură de 520...550°C, timp de 20 min, se atinge un grad de desulfurare de 30—35%, la o ardere a masei cărbunoase de numai 3—4%.

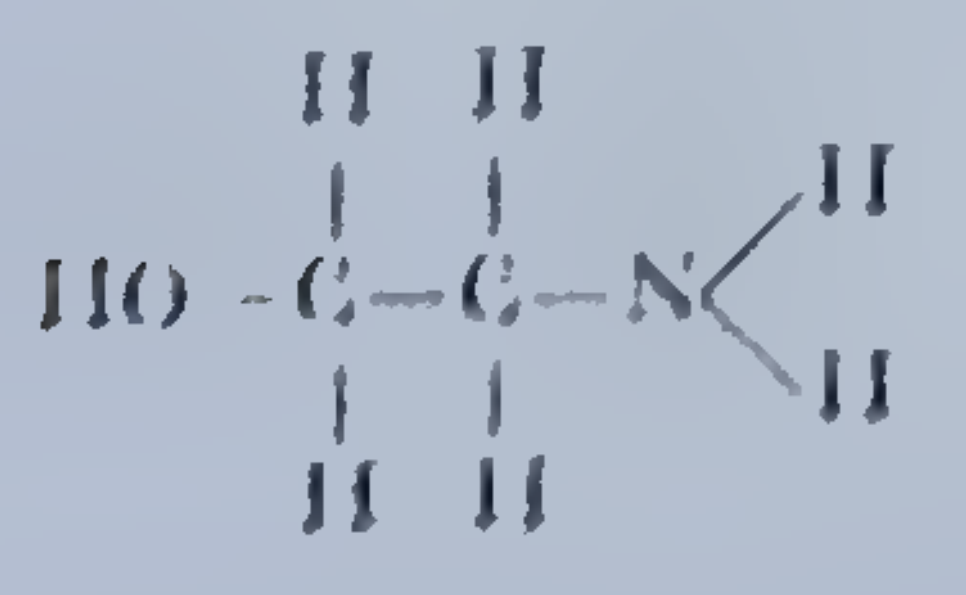
*Bibl.:* Blum, I., Piatkowski, Th., *ncercări de desulfurare a cărbunilor cocsificabili din R.S.R.*, în *Studii şi cercetări de energetică*, nr. 2, 7, Bucureşti, 1957; Blum I., Nistor, I., *Cocs brichete din cărbuni neaglutinaţi şi slab aglutinaţi prin tratament termochimic*, în *Studii şi cercetări energetice*, nr. 2, 3, Bucureşti, 1960; Cîndea Muntean, V., *Desulfurarea cărbunilor neaglutinaţi destinaţi fabricării cocsului metalurgic prin fluidizare cu agent oxidant*, teză de doctorat susţinută la Institutul Politehnic Bucureşti, 1962.

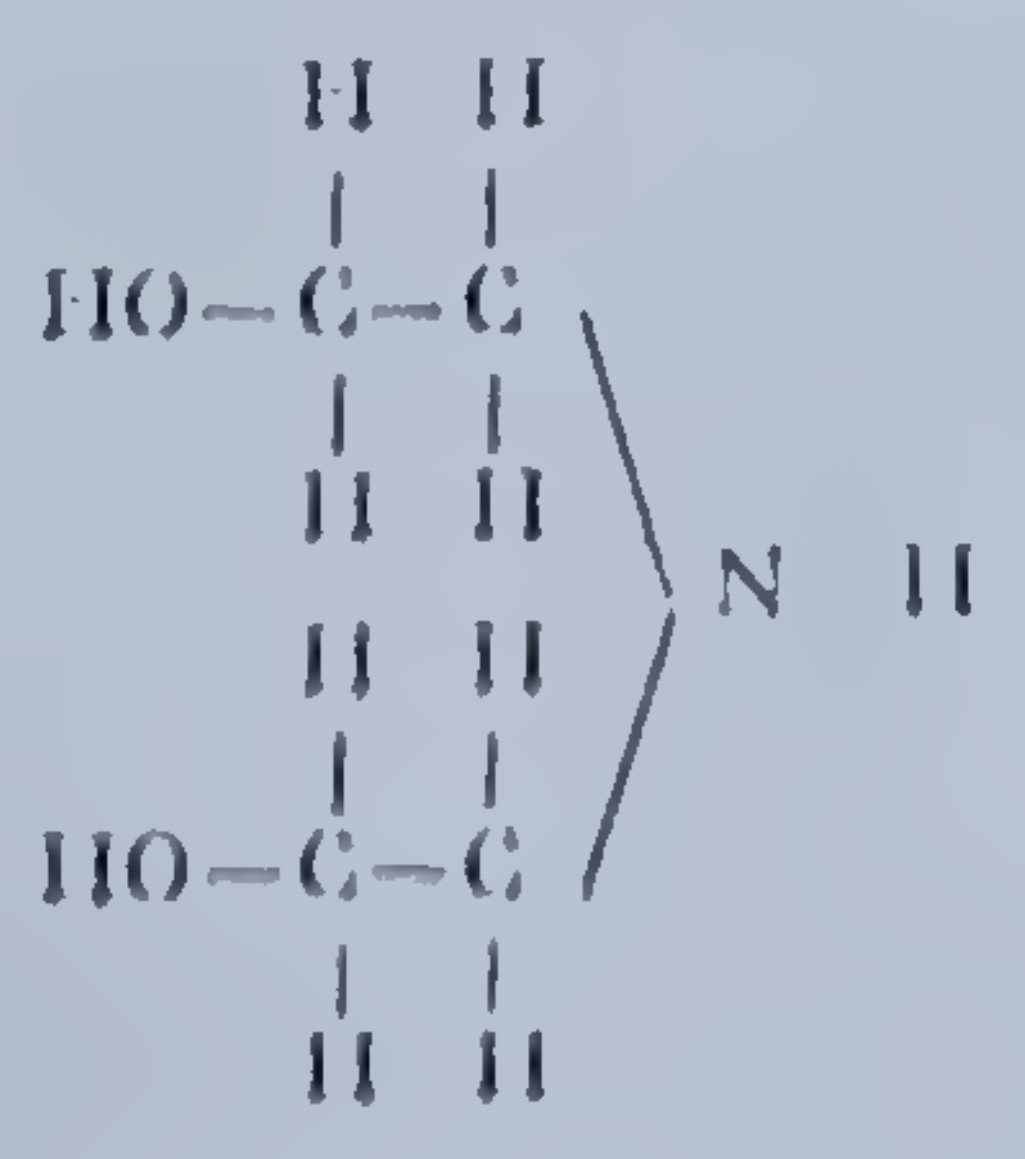
**DESULFURAREA GAZELOR,** procedeu de îndepărtarea compuşilor cu sulf din gaze, cu aplicaţii industriale importante la prelucrarea gazelor: naturale, din rafinării, cocserii şi de sinteză. Compuşii cu sulf, prin prezenţa lor determină: corodarea liniilor de transport şi a instalaţiilor de prelucrare, otrăvirea catalizatorilor în cazul în care gazele se folosesc drept materii prime pentru chimizare şi poluarea atmosferei. Pe de altă parte, din compuşii cu sulf îndepărtaţi se urmăreşte recuperarea sulfului, element de bază pentru petrochimie. Compuşii cu sulf existenţi în gazele de rafinărie sînt constituiţi în special din hidrogen sulfurat, $H_2S$; în gazele naturale şi de cocserie pe lîngă $H_2S$ sînt prezenţi mercaptanii, R—SH, oxisulfura de carbon, COS, şi sulfura de carbonil, $CS_2$. Procedeele de **d.g.** sînt numeroase şi diversificate în funcţie de: nivelul conţinutului de sulf în materia primă, gradul de purificare dorit, volumul gazelor prelucrate, temperatura şi presiunea la care sînt disponibile gazele ce se prelucrează, alte impurităţi prezente etc. Ele pot fi clasificate în două mari categorii: procedee de **d.g.** bazate pe absorbţia chimică sau fizică a compuşilor cu sulf în soluţii lichide şi procedee de **d.g.** bazate pe oxidarea uscată sau umedă a compuşilor cu sulf.

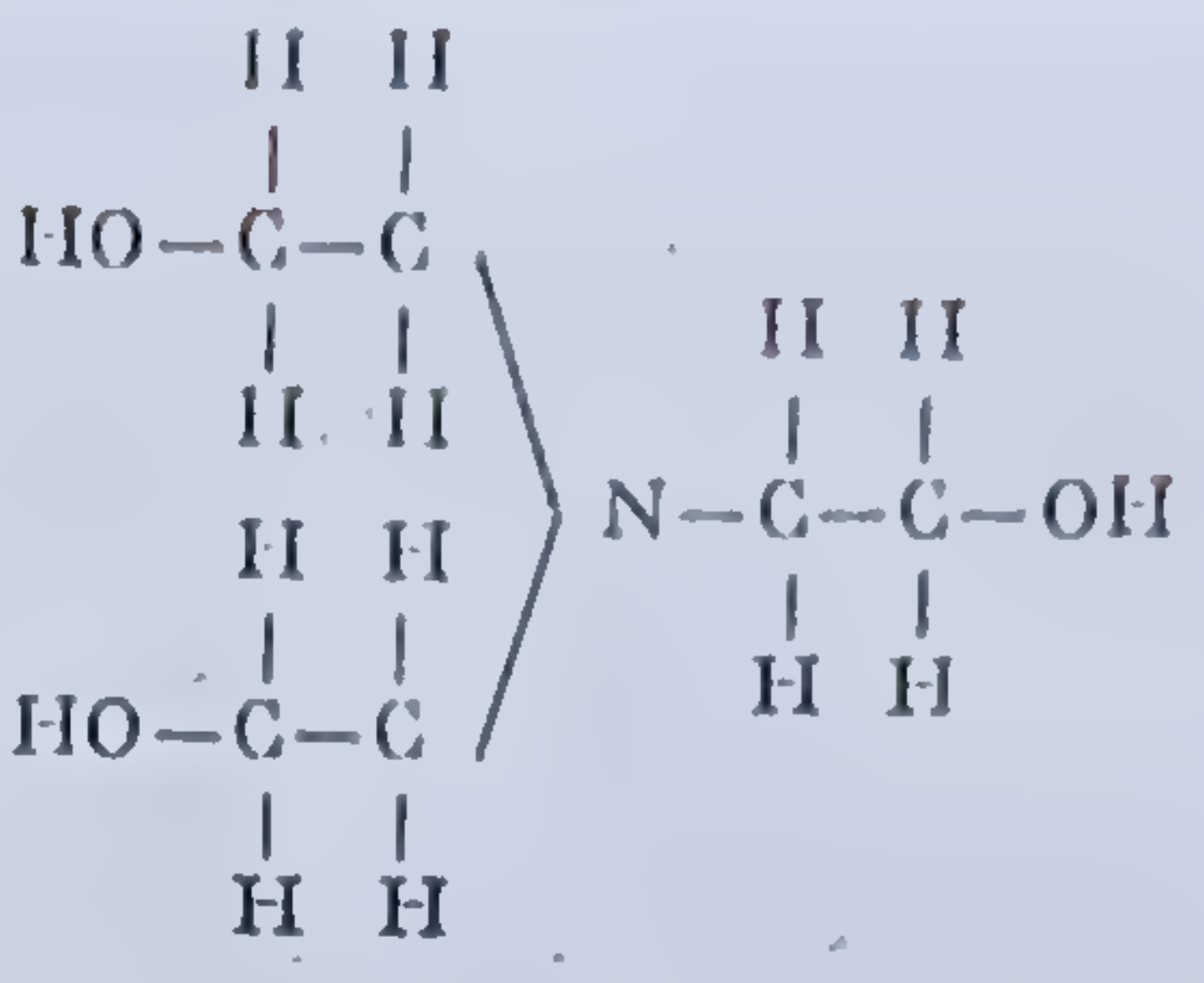
### *PROCEDEE DE* D.G. *BAZATE PE ABSORBŢIA CHIMICĂ SAU FIZICĂ A COMPUŞILOR CU SULF ÎN SOLUŢII LICHIDE*

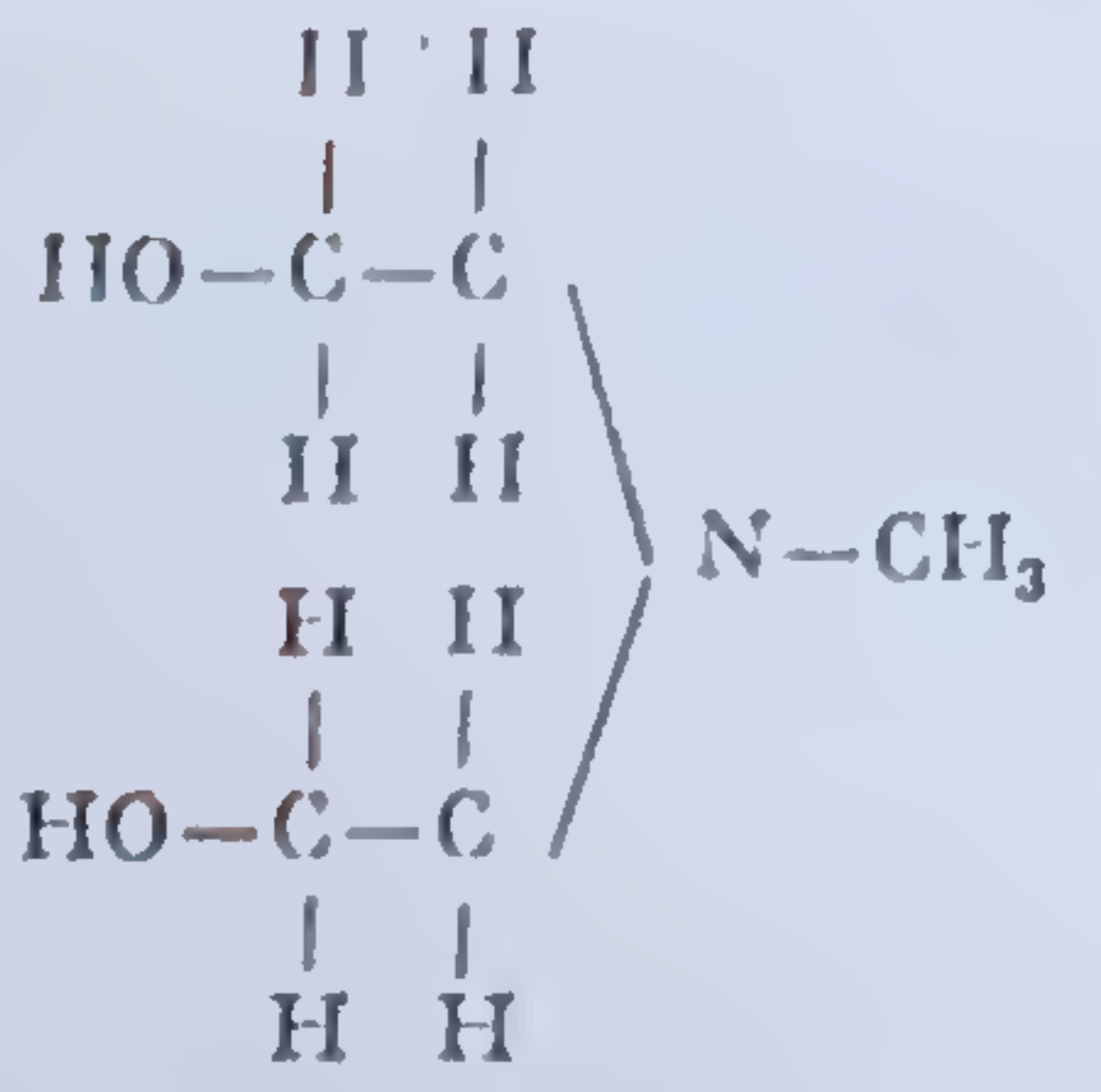
**Procedeele de d.g. bazate pe absorbţia chimică a compuşilor cu sulf în soluţii lichide** constau din contactarea gazelor cu soluţia de lichid, compusul cu sulf reacţionînd chimic cu absorbantul. Din această categorie de procedee se disting: procedeele **d.g.** cu soluţii de alcanol amine şi procedeele de **d.g.** cu soluţii de săruri alcaline.

*Procedee de* **d.g.** *cu soluţii de alcanolamine.* Prima instalaţie de **d.g.** cu amine a folosit ca solvent trietanolamina (TEA) care, din cauza reactivităţii scăzute şi a stabilităţii reduse, a fost înlocuită cu metil-dietanolamina (MDEA) pentru ca, în ultima perioadă de timp, să se folosească pe scară largă mono- şi dietanolamina (MEA, DEA). Formulele structurale ale alcanolaminelor sînt:


monoetanolamina


dietanolamina


trietanolamina


metil-dietanolamina

Principalele caracteristici ale alcanolaminelor sînt prezentate în tabelul 1.

*Tabelul 1*

**Caracteristicile fizico-chimice ale alcanol-aminelor**

| Amină<br>Caracteristici | MEA | DEA | TEA | MDEA |
|---|---|---|---|---|
| Masa moleculară, kg/kmol | 61,1 | 105,1 | 149,2 | 119,2 |
| Densitate, $d_4^{20}$ | 1,019 | 1,099 | 1,124 | — |
| Temperatura de fierbere, °C | 170 | 268 | 189...190 | — |
| Presiunea de vapori a aminei pure la 37,8 °C, bar | $2{,}07 \cdot 10^{-3}$ | $7 \cdot 10^{-6}$ | $< 7 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-5}$ |
| Căldura de reacţie la absorbţia $H_2S$, kJ/kg gaz | 1908,8 | 1189,5 | 931,1 | — |
| Căldura de reacţie la absorbţia $CO_2$, kJ/kg gaz | 1920,5 | 1520,1 | 1466,6 | — |
| Temperatura de solidificare a soluţiei de 20%, °C | −7 | −3 | −1 | — |

Reacţiile chimice care au loc în timpul procesului de desulfurare cu amine sînt:

$$2R{-}NH_2 + H_2S \rightleftarrows (R\,NH_3)_2S$$

$$(R{-}NH_3)_2S + H_2S \rightleftarrows 2\ RNH_3HS$$

unde *R* este radical hidrocarbonat. Absorbţia $H_2S$ este favorizată de presiune ridicată şi temperaturi coborîte (25...40°C). În cazul în care gazele conţin şi dioxid de carbon, acesta este reţinut, în special, de MEA şi DEA datorită caracterului lor alcalin mai puternic. Alegerea tipului de solvent este determinată de proprietăţile fizico-chimice ale acestuia şi de eficacitatea economică. Indicatorii economici ai procesului sînt condiţionaţi de: cantitatea de solvent ce se circulă în sistem, consumul de agent de căldură la desorbţie, presiunea în sistemul de absorbţie, presiunea vaporilor saturaţi de gaze acide, costul solventului.

— **D.g.** *cu metiletanolamina* (MEA) este procedeul cel mai des folosit în rafinării şi cel mai larg discutat în literatura de specialitate. Folosirea acestui solvent prezintă următoarele avantaje: reactivitatea mare cu $H_2S$, cost scăzut, stabilitate chimică bună, regenerare uşoară şi investiţie mică, comparativ cu alte procese de desulfurare. Dezavantajele utilizării lui sînt: degradarea ireversibilă prin combinarea cu COS, $CS_2$ şi $O_2$ prezente în gaze, pierderi prin vaporizare mult mai mari decît oricare tip de amină, ineficiență pentru îndepărtarea mercaptanilor, neselectivitate pentru reținerea $H_2S$ în prezența $CO_2$, costul utilităților mai mare față de alte procese. În fig. 1 se prezintă o schemă tipică de instalație de d.g. cu soluție de MEA. Gazele se contactează în contracurent cu soluția de MEA săracă, într-o coloană de absorbție cu talere sau umplutură. Soluția de MEA bogată se regenerează într-o coloană cu talere, denumită de stripare, folosind aport de căldură la bază. Conținutul de $H_2S$ în gazele desulfurate este de 60—70 ppmv, acest conținut putînd fi redus la sub 16 ppmv. Soluția de MEA se folosește în mod obișnuit la o concentrație de 15% în apă. Se pot folosi concentrații mai ridicate de MEA, reducîndu-se debitul de soluție recirculată și deci costul instalației. Efectul acestei soluții nu este așa de satisfăcător deoarece aceeași cantitate de gaze acide se absoarbe într-un volum mai mic de soluție, căldura de reacție conduce la o creștere mai mare de temperatură, ceea ce defavorizează absorbția. De asemenea, coroziunile sînt mai mari la concentrații mai ridicate de solvent. Cantitatea maximă de compuși cu sulf și concentrația optimă de soluție recomandată sînt prezentate în fig. 2. În general, se recomandă o încărcare a soluției cu gaze acide ($H_2S$, $R-SH$, $CO_2$) de 0,35 mol gaz/mol MEA. Pentru proiectarea coloanei de absorbție sînt necesare estimarea debitului de soluție de MEA, în funcție de presiunea parțială a $H_2S$ și de prezența $CO_2$; determinarea temperaturilor pe coloană, ținînd cont de căldura dezvoltată prin chemosorbția gazului acid în soluție; calculul diametrului pentru o viteză impusă gazului, astfel încît să nu se creeze antrenări de lichid în gaz; determinarea înălțimii coloanei, în funcție de tipul de coloană ales (cu talere sau cu umplutură). Coloanele cu talere sînt mai frecvent folosite deoarece permit o circulație a gazului cu viteză mai mare și sînt mai flexibile. Sînt indicate 16—25 talere pentru partea de absorbție și 3 talere pentru spălarea cu apă a gazului de antrenările de soluție. Calculul de proiectare a coloanei de stripare necesită determinarea sarcinii reboilerului, calculul diametrului pentru o viteză impusă gazelor și estimarea înălțimii. Presiunea de lucru pe coloana de stripare este de 1,3—1,5 bar, iar temperatura de stripare la baza coloanei nu trebuie să depășească 120°C. Peste această temperatură se intensifică reacțiile de degradare termică ale solventului. În general, coloanele de stripare se prevăd cu 4—6 talere deasupra talerului de alimentare și cu 12—20 talere sub talerul de alimentare.

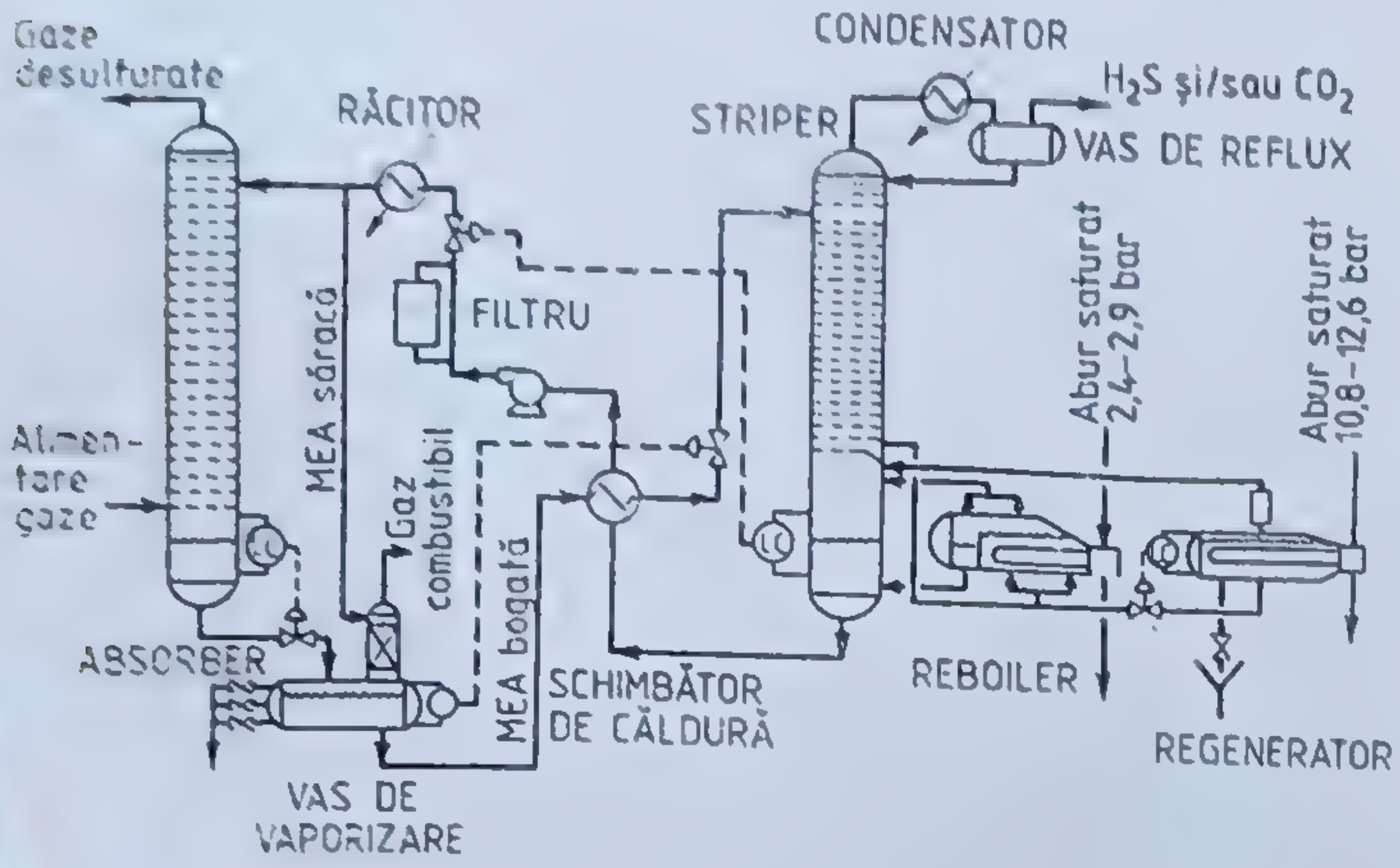


Fig. 1.

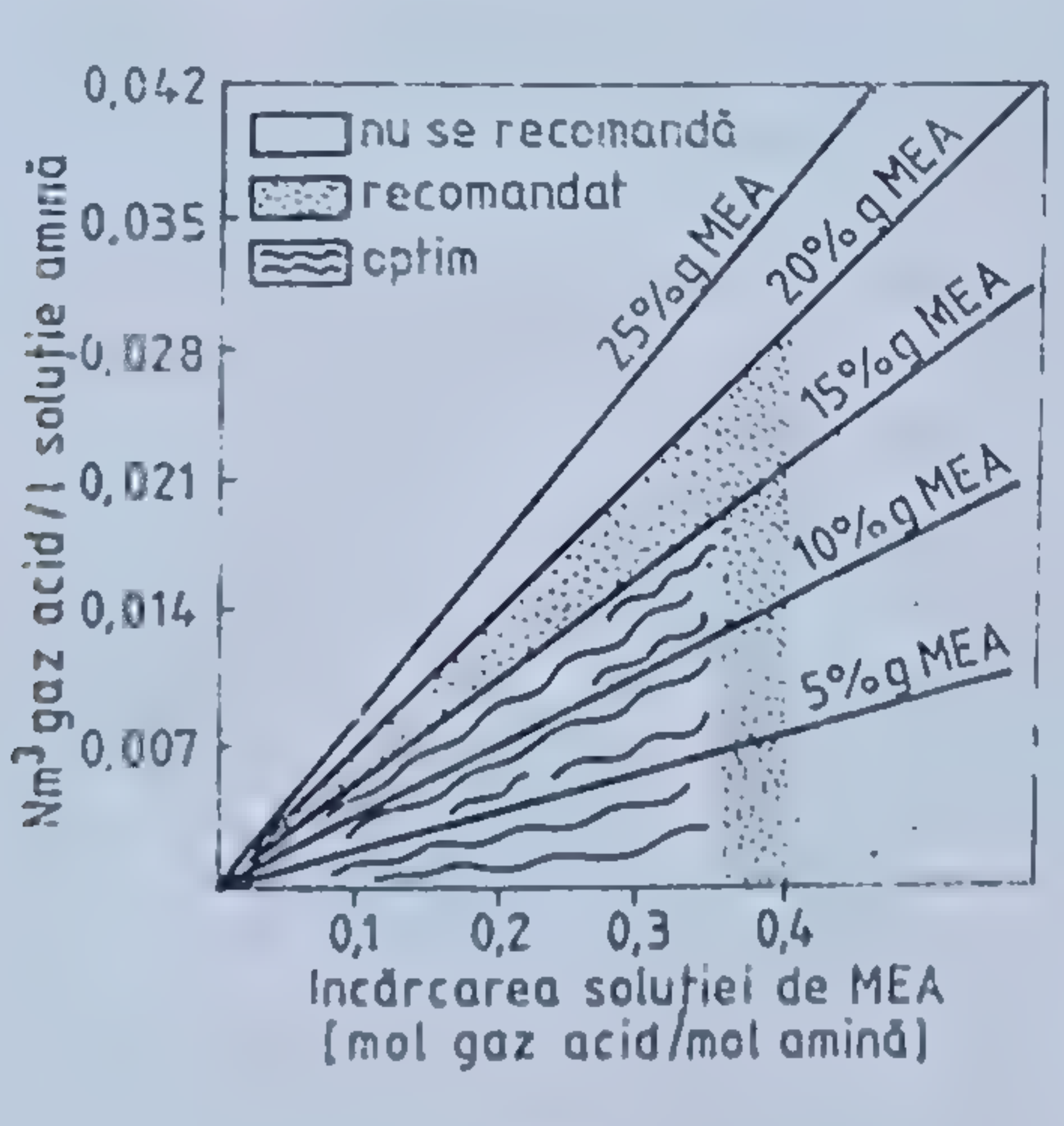


Fig. 2.

— **D.g.** *cu DEA* este un procedeu aplicat frecvent pentru d.g. din rafinării, provenite din procese scundare. Principalele avantaje față de procedeele cu MEA sînt: pierderi mai mici prin evaporare și rezistență mai mare la degradare în prezența COS și $CS_2$. Dezavantajele folosirii acestui absorbant sînt legate de reactivitatea mai scăzută și debitele mai ridicate vehiculate în sistem. Industrial, procedeele folosesc trei tipuri de concentrații de soluții de DEA: sistemul convențional de d.g. folosește soluție 20—25% gr DEA cu o încărcare a soluției de 0,28—0,54 Nm³ gaz—acid/m³ soluție; tratarea cu soluție de concentrație ridicată 25—27% gr DEA și o încărcare a soluției de 0,7—0,75 Nm³ gaz acid/m³ soluție; procedeul SNPA—DEA folosește soluție de 25—30% gr DEA cu o încărcare netă a soluției de 0,78—0,88 Nm³ gaz/m³. Procedeul SNPA—DEA a fost elaborat în Franța și aplicat în multe rafinării din Canada. Prin acest procedeu sînt tratate gazele conținînd 15—35% mol gaze acide cu o presiune parțială mai mare de 4 bar. Gazele desulfurate conțin 0,017 g $H_2S$/Nm³ gaz și aproximativ 500 ppmv $CO_2$. Gazele acide conțin 0,2—0,3% hidrocarburi. În cazul în care gazele conțin și mercaptani, aceștia se rețin în soluția de DEA pînă la 30%. Schema de principiu a procedeului de d.g. cu DEA este asemănătoare celei folosite la d.g. cu MEA.

— **D.g.** *cu metildietanolamină (MDEA)* a fost elaborat de firma Union-Carbide în scopul reținerii $H_2S$ din fluxuri de gaze naturale cu conținut mare de $CO_2$. Este cunoscut sub denumirea *procedeul „HS”*. Îndepărtarea selectivă a $H_2S$ se bazează pe proprietatea chimică a MDEA de a nu forma carbamați în prezența $CO_2$. Spre deosebire de MEA și DEA solventul MDEA are toți atomii de hidrogen substituiți. $H_2S$ și $CO_2$, gaze acide, în mediu apos disociază formînd soluții ușor acide. Aminele avînd un caracter bazic, cînd se contactează fluxul de gaze cu soluția de amină, gazul acid și amina bază se combină chimic formînd un complex acid-bază în soluția tratată. Reacția dintre $H_2S$ și molecula de amină este o reacție de „transfer de proton” instantanee, decurgînd în același mod la toate aminele. În mediu apos, $CO_2$ în primul rînd hidrolizează și formează $H_2CO_3$. Moleculele de $H_2CO_3$ disociază mai încet formînd ioni de hidrogen $H^+$ și ioni hidrogenocarbonat $HCO_3^-$. Viteza de disociere a $H_2CO_3$ din punct de vedere cinetic este relativ mică și deci, și viteza reacției $HCO_3^-$ cu amina este mică. Pe de altă parte, reacția de absorbție secundară a $CO_2$ necesită un atom de hidrogen labil în molecula de amină. Aminele terțiare fiind complet substituite, absorbția $CO_2$ are loc cu o viteză mult mai mică față de viteza $H_2S$ cu aceasta. Alegerea solventului MDEA are în vedere, pe lîngă selectivitatea sa chimică pentru $H_2S$ în prezența $CO_2$, și următoarele proprietăți: rezistență mare la temperatură ridicată, pierderi mici prin evaporare în fluxul de gaze, căldura specifică și de reacție scăzute, corosivitate scăzută în prezența $H_2S$ și $CO_2$ și solubilitate mică a hidrocarburilor în soluție. Tehnologia procedeului „HS” prezintă un contactor gaz-soluție MDEA cu mai multe trepte de absorbție. Schema de principiu a procesului este prezentată în fig. 3. Testarea experimentală pe un flux de gaze cu 1,0—1,5% vol. $CO_2$ și 0,15—0,20% vol. $H_2S$ a condus la obținerea unui gaz cu mai puțin de 0,09 g $H_2S/Nm^3$; $CO_2$ coabsorbit a fost de 15—18% din $CO_2$ alimentat. Absorbția selectivă a $H_2S$ din gaze în prezență de $CO_2$ cu soluție de MDEA a fost cercetată și aplicată și de firma SNPA—Franța, pe o instalație de absorbție $H_2S$ cu soluție DEA. În tabelul 2 sînt prezentate comparativ caracteristicile tehnice ale procedeelor de d.g. cu MDEA și SNPA-DEA.

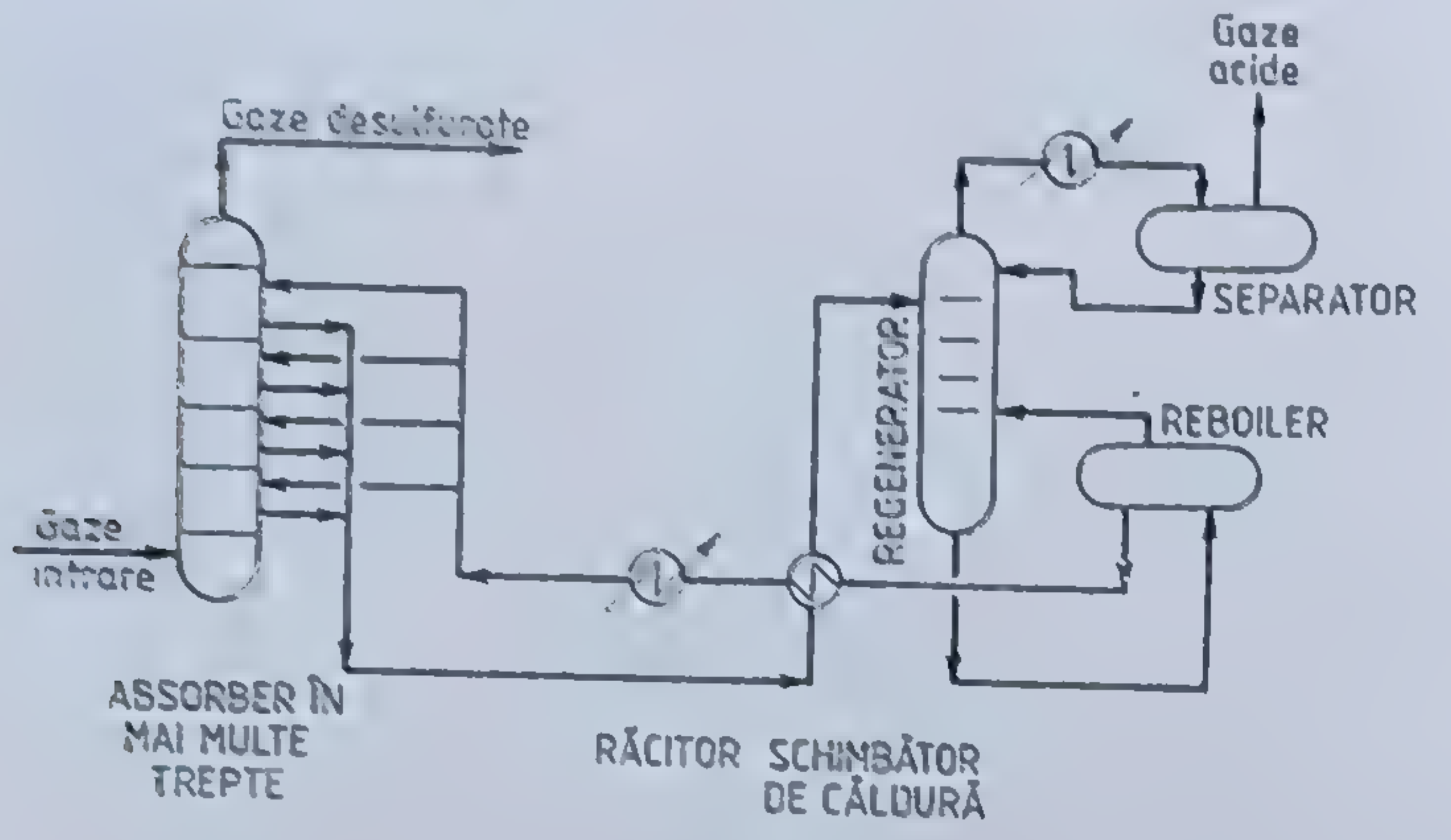

Gaze desulfurate
Gaze acide
SEPARATOR
REBOILER
REGENERATOR
Gaze intrare
ABSORBER ÎN MAI MULTE TREPTE
RĂCITOR
SCHIMBĂTOR DE CĂLDURĂ

Fig. 3.

*Tabelul 2*

**Caracteristicile tehnice ale procedeelor SNPA cu soluții de MDEA și DEA**

| Specificații | Desulfurarea gazelor cu soluție MDEA | Desulfurarea gazelor cu soluție DEA |
|---|---|---|
| Soluție bogată, mol gaz acid/mol amină | 0,1—0,9 | 0,75—1,1 |
| Soluție săracă, mol gaz acid/mol amină | 0,004±0,002 | 0,016±0,005 |
| Concentrație soluție, %g | 45—55 | 30—35 |
| Debit de abur la reboiler, kg /m³ soluție | 100 | 120 |
| Căldura de reacție, kJ/mol gaz: $H_2S$ | 41—42,6 | 43,9—45,1 |
| $CO_2$ | 57,3—66,9 | 70—80,7 |

— **D.g.** *cu diizopropanolamină* (DIPA) a fost elaborată de firma Shell Development în scopul îndepărtării selective a $H_2S$ în prezența $CO_2$ din gaze de rafinărie și fracții ușoare lichide (L.P.G.). Este cunoscut sub denumirea procedeul *Adip.* În anumite situații este mai economic față de procedeele de **d.g.** cu MEA sau DEA, deoarece necesită rații de reflux și debit de abur la stripare mai mici.

— **D.g.** *cu diglicolamină* (DGA) este un procedeu relativ nou; în anul 1967 firma El Paso Natural Gas folosește soluție de DGA de concentrație 60% pentru **d.g.** naturale pe o instalație de desulfurare cu MEA. Debitul de soluție ce se vehiculează în instalația cu DGA fiind mult mai redus din cauza concentrației ridicate conduce la economii de investiții și de căldură. Prin acest procedeu sînt tratate gaze acide ce conțin minim 1,5—2% vol. gaze acide, gazele desulfurate conținînd mai puțin de 0,093 g $H_2S/Nm^3$ și mai puțin de 0,01% $CO_2$. În fig. 4 este prezentată schema de principiu și regimul de funcționare ale unei instalații de desulfurare cu DGA cu capacitatea de $2{,}665 \cdot 10^6$ $Nm^3$/zi gaze.

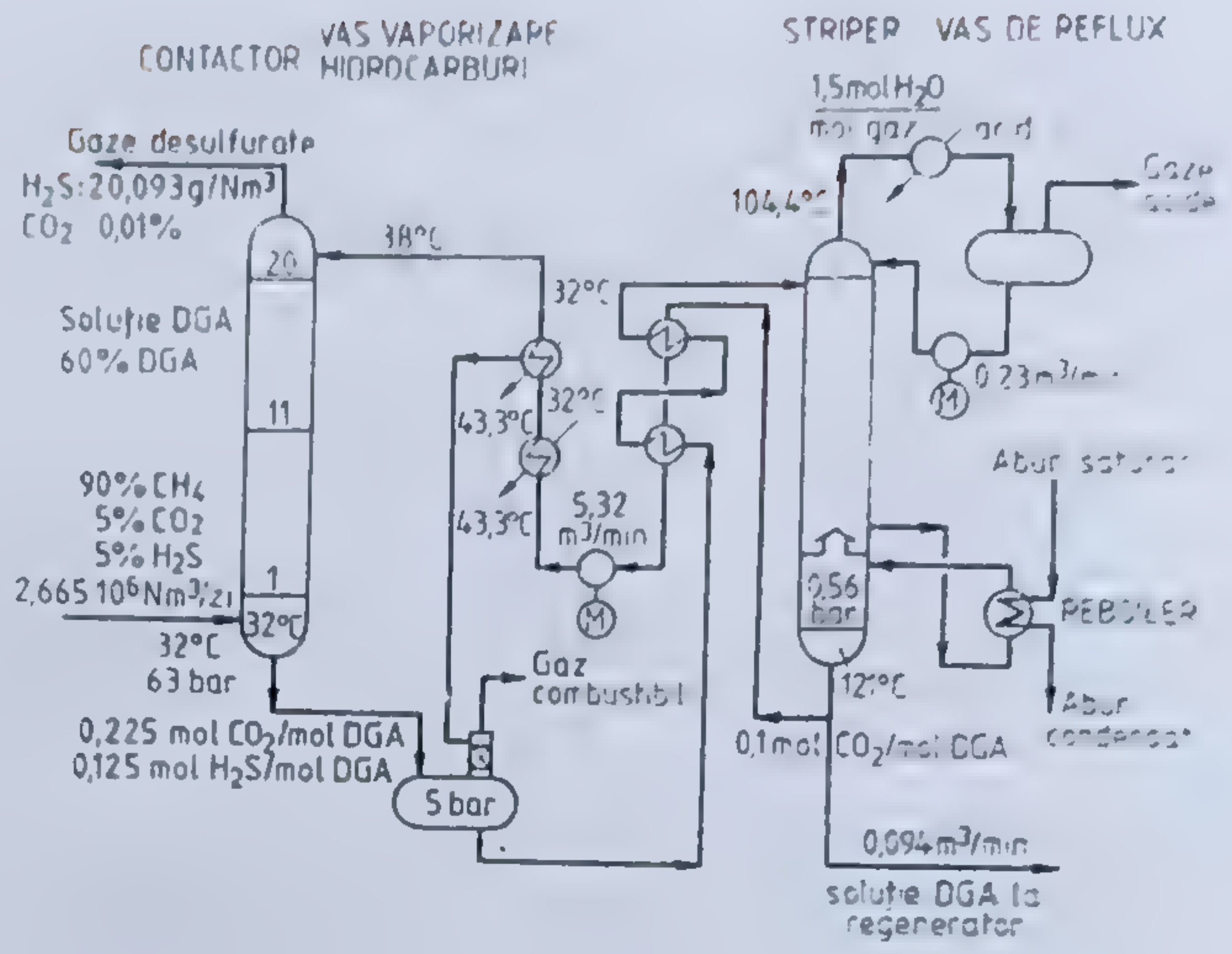

CONTACTOR
VAS VAPORIZARE HIDROCARBURI
STRIPER
VAS DE REFLUX
Gaze desulfurate
H₂S:20,093g/Nm³
CO₂ 0,01%
20
Soluție DGA
60% DGA
11
90% CH₄
5% CO₂
5% H₂S
2,665 10⁶Nm³/zi
1
32°C
32°C
63 bar
38°C
32°C
32°C
43,3°C
43,3°C
5,32 m³/min
M
Gaz combustibil
0,225 mol CO₂/mol DGA
0,125 mol H₂S/mol DGA
5 bar
1,5mol H₂O / mol gaz acid
104,4°C
Gaze acide
0,23m³/min
M
Abur saturat
0,56 bar
REBOILER
121°C
Abur condensat
0,1mol CO₂/mol DGA
0,094m³/min
soluție DGA la regenerator

Fig. 4.

—**D.g.** *cu soluții de săruri alcaline.* Aceste procedee folosesc pentru îndepărtarea $H_2S$ soluții alcaline apoase de tipul carbonați, fosfați. borați sau fenolați.

— **D.g.** *cu soluție de carbonat de potasiu ($K_2CO_3$), procedeul Hot-pot*, a fost elaborată de firma Bureau of Mines pentru purificarea gazelor de sinteză. Gazele cu compuși cu sulf se contactează cu soluție de 25—30% $K_2CO_3$ într-o coloană de absorbție la cca 93,5...121°C. Presiunea de lucru trebuie să fie de 21 bari sau mai mare pentru a favoriza absorbția $H_2S$. Reacția care are loc în momentul absorbției este:

$$K_2CO_3 + H_2S \longrightarrow KHS + KHCO_3$$

Soluția bogată se regenerează în coloana de stripare la aceeași temperatură ca și la absorbție și la o presiune mai scăzută. Se consideră că, la o concentrație de $K_2CO_3$ sub 20%, soluția nu mai este eficientă. Avantajele aplicării acestui procedeu sînt: striparea soluției făcîndu-se la aproximativ aceeași temperatură ca la absorbție, necesitățile de abur sînt cu cca 20% mai mici; soluția de carbonat nu este volatilă și, ca urmare, pierderile fizice de soluție sînt reduse; pierderi mici de hidrocarburi în soluție. Dezavantajele aplicării acestui procedeu constă în: nu îndepărtează mercaptanii, se aplică cu succes numai la presiuni de peste 21 bar, în instalații se întîlnesc probleme legate de spumare și coroziune. În fig. 5 sînt prezentate 2 scheme de **d.g.** după

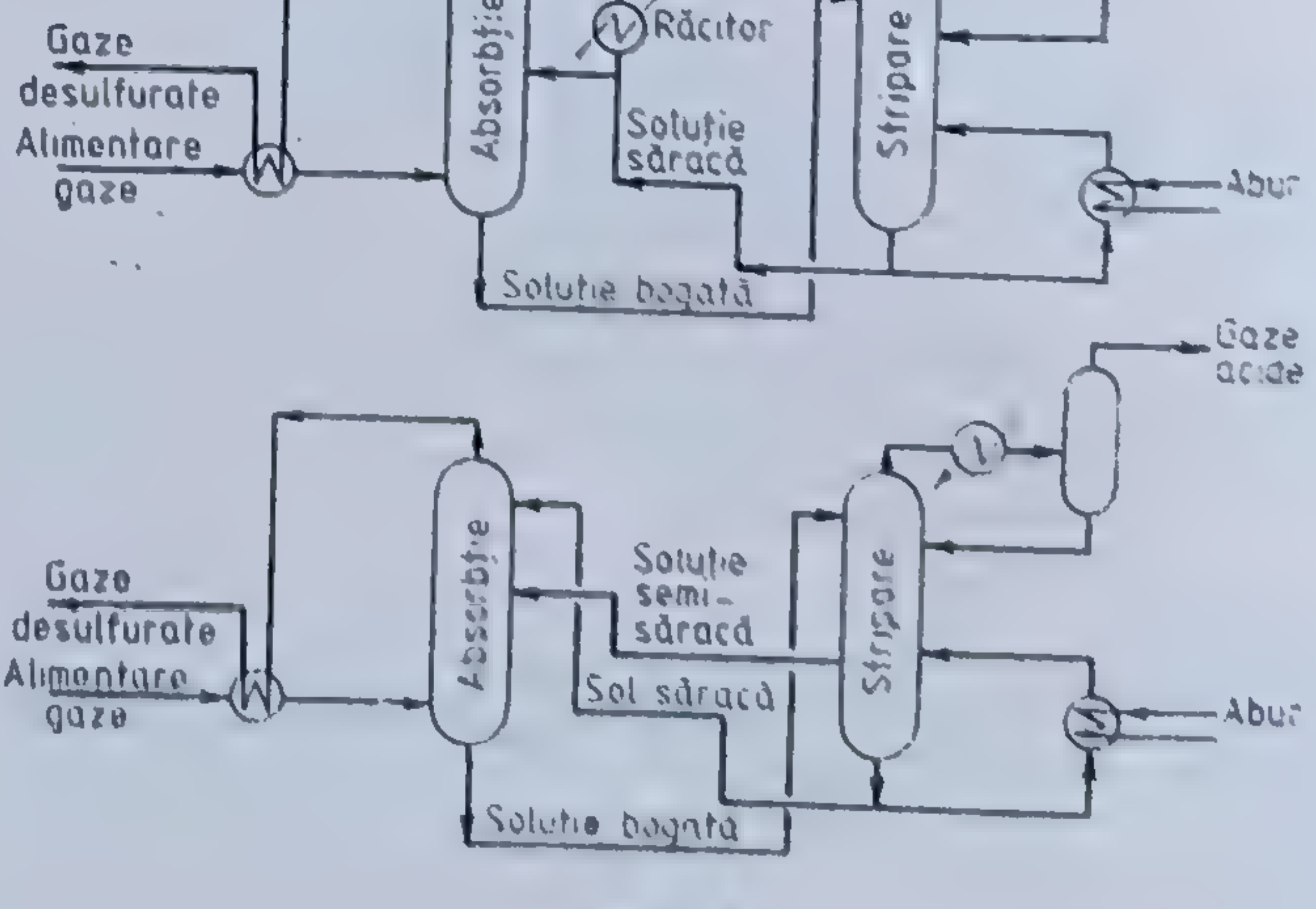

Gaze acide
Absorbție
Răcitor
Stripare
Gaze desulfurate
Alimentare gaze
Soluție săracă
Abur
Soluție bogată
Gaze acide
Absorbție
Stripare
Gaze desulfurate
Alimentare gaze
Soluție semi-săracă
Sol săracă
Abur
Soluție bogată

Fig. 5.

procedeul Hot-pot. **D.g.** *după procedeul Catacarb* este o variantă a procedeului Hot-pot. În scopul îmbunătățirii reactivității și a creșterii capacității de încărcare a soluției se adaugă un catalizator. Acest procedeu raportează consumuri de utilități mai reduse față de procedeul Hot-pot. *Procedeul Benfield* este, de asemenea, o variantă de **d.g.** după procedeul Hot-pot, care folosește un catalizator și activatori în soluția de carbonat de potasiu pentru mărirea capacității de absorbție a soluției. Se aplică pentru purificarea hidrogenului și a gazelor de sinteză. O altă versiune a procedeului Hot-pot este *procedeul Giammarco-Vetrocoke* care folosește activatori cu arsenic pentru îmbunătățirea reactivității soluției.

— **D.g.** *cu soluție de carbonat de sodiu* este cunoscută sub numele de *procedeul Seabord*. Absorbția $H_2S$ în soluția de $Na_2CO_3$ diluată (3—3,5%) are loc după reacția:

$$Na_2CO_3 + H_2S \longrightarrow Na\,HCO_3 + NaHS$$

În principiu, gazele se contactează în contracurent cu soluția de spălare într-o coloană de absorbție. Soluția folosită se regenerează cu aer într-o coloană de recuperare. *Procedeul Vacuum Carbonate* este o variantă a procedeului Seabord care folosește pentru absorbția $H_2S$ soluție de carbonat de potasiu sau de sodiu regenerată prin distilare în vid. Prezența $CO_2$ reduce capacitatea de absorbție a soluției.

— **D.g.** *cu fosfat tripotasic* este un procedeu elaborat de firma Shell Development pentru purificarea gazelor naturale. Deși multe instalații de acest fel au fost înlocuite prin procedee de desulfurare cu amine, se mai aplică încă în situația cînd, în gaze este prezent $CO_2$, raportul $CO_2/H_2S$ fiind supraunitar. Reacția chimică la absorbția $H_2S$ în soluție de fosfat tripotasic este:

$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftarrows K_2HPO_4 + KHS$$

Schema tehnologică, fig. 6, este asemănătoare celei prezentate la **d.g.** cu amine. Soluția de fosfat tripotasic se folosește în concentrație 40—50% atunci cînd nu este prezent $CO_2$ în alimentarea cu gaze. Dacă este prezent $CO_2$ în gaze se utilizează soluție de 35 % $K_3PO_4$ pentru a nu precipita hidrogenocarbonatul format. Soluția de fosfat tripotasic nu reacționează cu COS și $CS_2$, nu solubilizează hidrocarburi și nu este volatilă.

**Procedeele de d.g. bazate pe absorbția fizică a compușilor cu sulf în soluții lichide** constau în utilizarea unor solvenți organici care rețin $H_2S$ printr-o absorbție fizică, și nu prin reacție chimică. Gradul de **d.g.** este direct proporțional cu presiunea parțială a componentului acid. Aceste procedee sînt aplicate cu succes acolo unde $H_2S$ se găsește în cantități apreciabile. Caracteristicile acestor procedee: folosesc debite mici de solvenți pentru cantități mari de $H_2S$ prezent în gazele de alimentare, cheltuielile de investiție și operare mai mici și consumuri de utilități mai reduse față de instalațiile ce operează cu alcanol-amine. Principalele dezavantaje ale acestor procedee: marea afinitate a solventului pentru hidrocarburile grele ($C_5^+$) și, în special, pentru hidrocarburile aromatice și costul foarte ridicat.

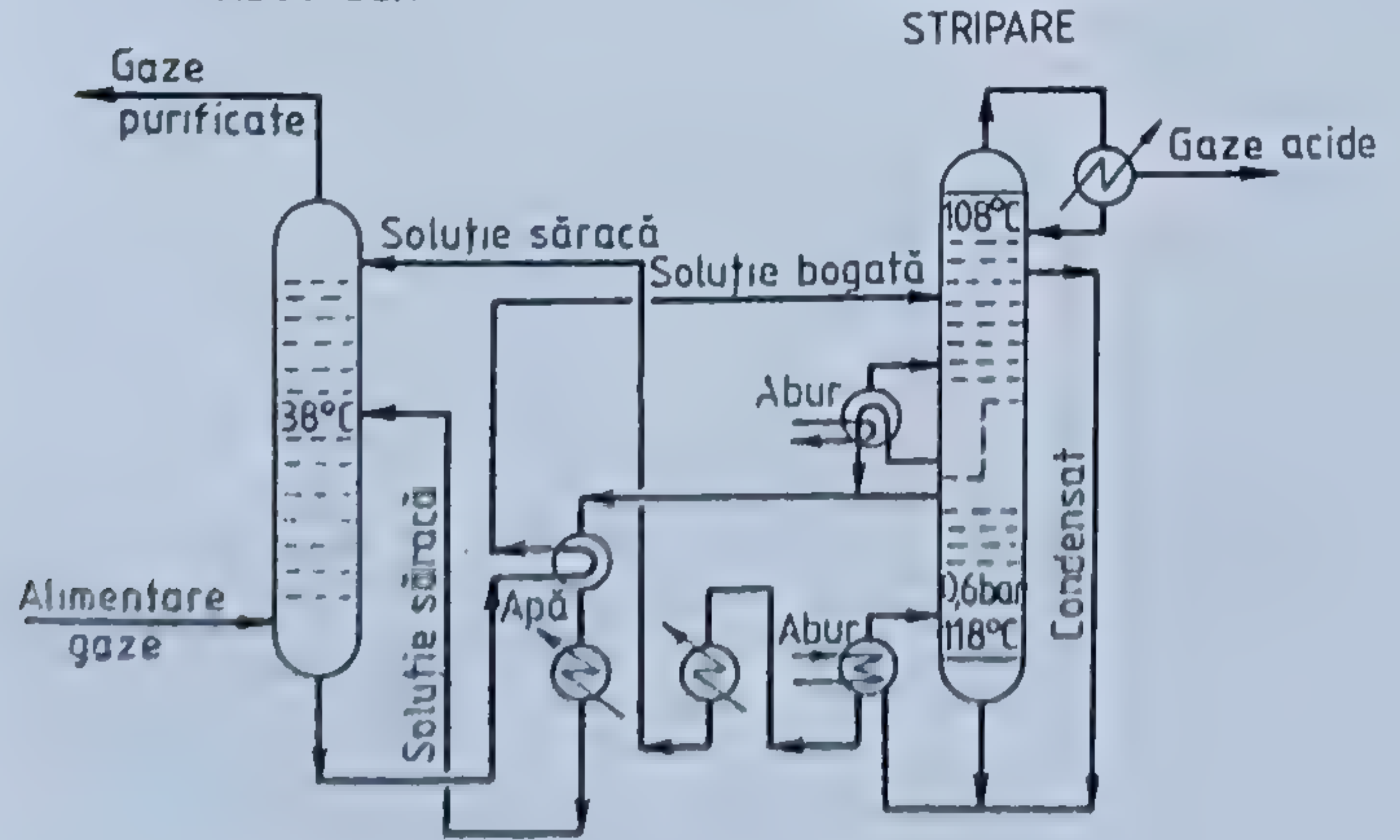


Fig. 6.

**D.g.** *cu tributil-fosfat (TBF), procedeul Estasolvan.*

Se utilizează pentru îndepărtarea $H_2S$ din gaze naturale cu un conținut redus de hidrocarburi $C_2^+$. În fig. 7 se prezintă curba de echilibru pentru sistemul $H_2S$ — tributil fosfat comparativ cu alte sisteme de reținere a $H_2S$. Observînd curba de echilibru corespunzătoare reținerii $H_2S$ prin absorbție chimică (în soluție DEA 20%) și cea corespunzătoare reținerii $H_2S$ prin absorbție fizică în TBF se constată : $H_2S$ reținut de TBF crește proporțional cu presiunea sa parțială, pe cînd în cazul reținerii acestuia de soluția de DEA aceasta este limitată de reacția stoechiometrică. Principalele caracteristici ale solventului care fac favorabilă aplicarea acestui procedeu sînt: greutatea specifică mică, viscozitate mică chiar la temperaturi scăzute de operare, presiune de vapori redusă, nu spumează și nu este toxic. Toți compușii cu sulf ($H_2S$, R—SH, COS, $CS_2$) prezintă o solubilitate ridicată în TBF. Selectivitatea TBF pentru $H_2S$ în prezența $CO_2$ permite obținerea unor gaze acide sărace în $CO_2$ și corespunzătoare calitativ recuperării sulfului din $H_2S$ prin procedeul Clauss. Deoarece TBF absoarbe, odată cu $H_2S$, și hidrocarburile mai grele, procedeul servește și la degazolinarea gazelor bogate. În fig. 8 este prezentată schema tehnologică a instalației Estasolvan pentru desulfurarea gazelor simultan cu recuperarea hidrocarburilor mai grele. Compozițiile ali-

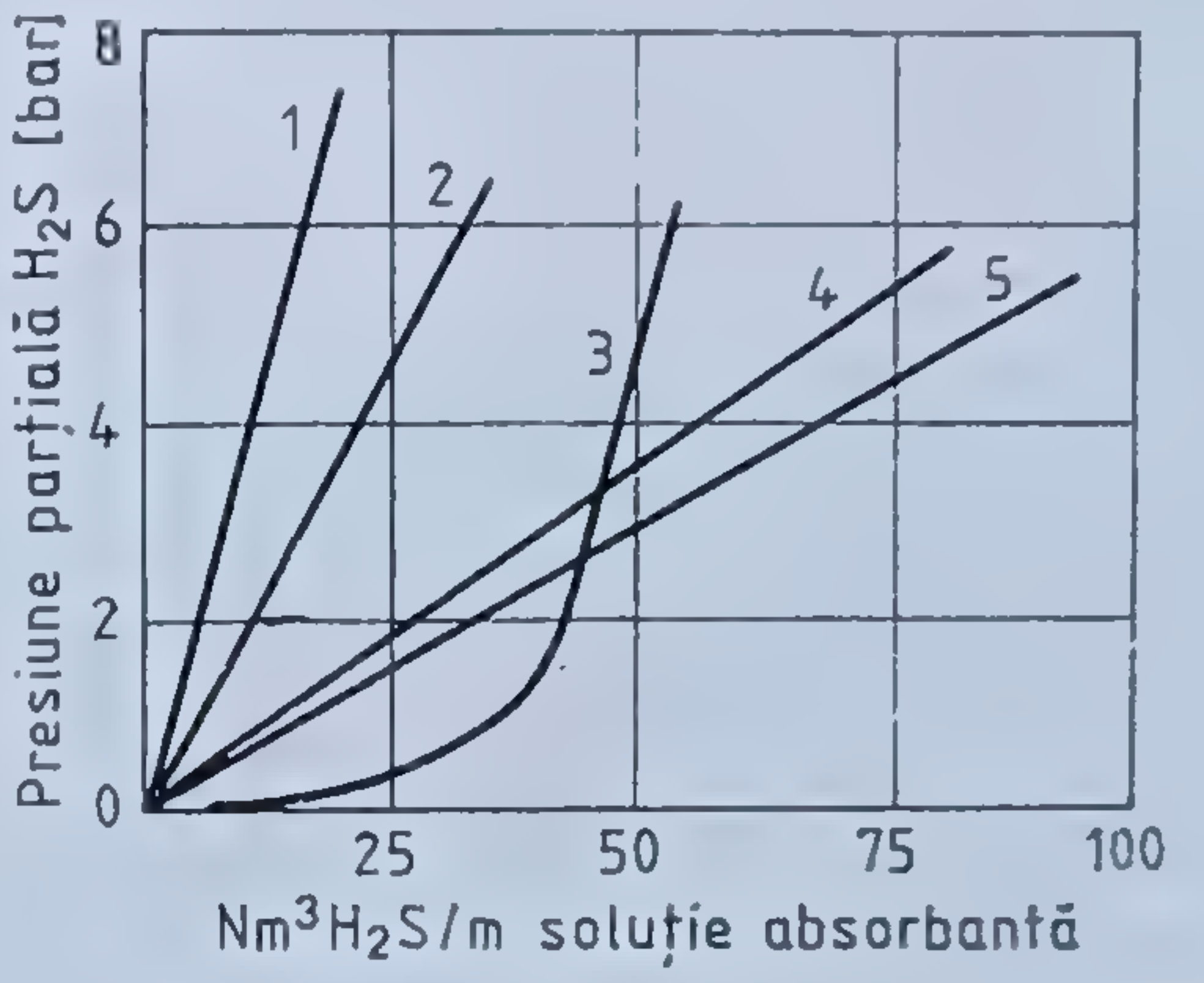


Fig. 7.

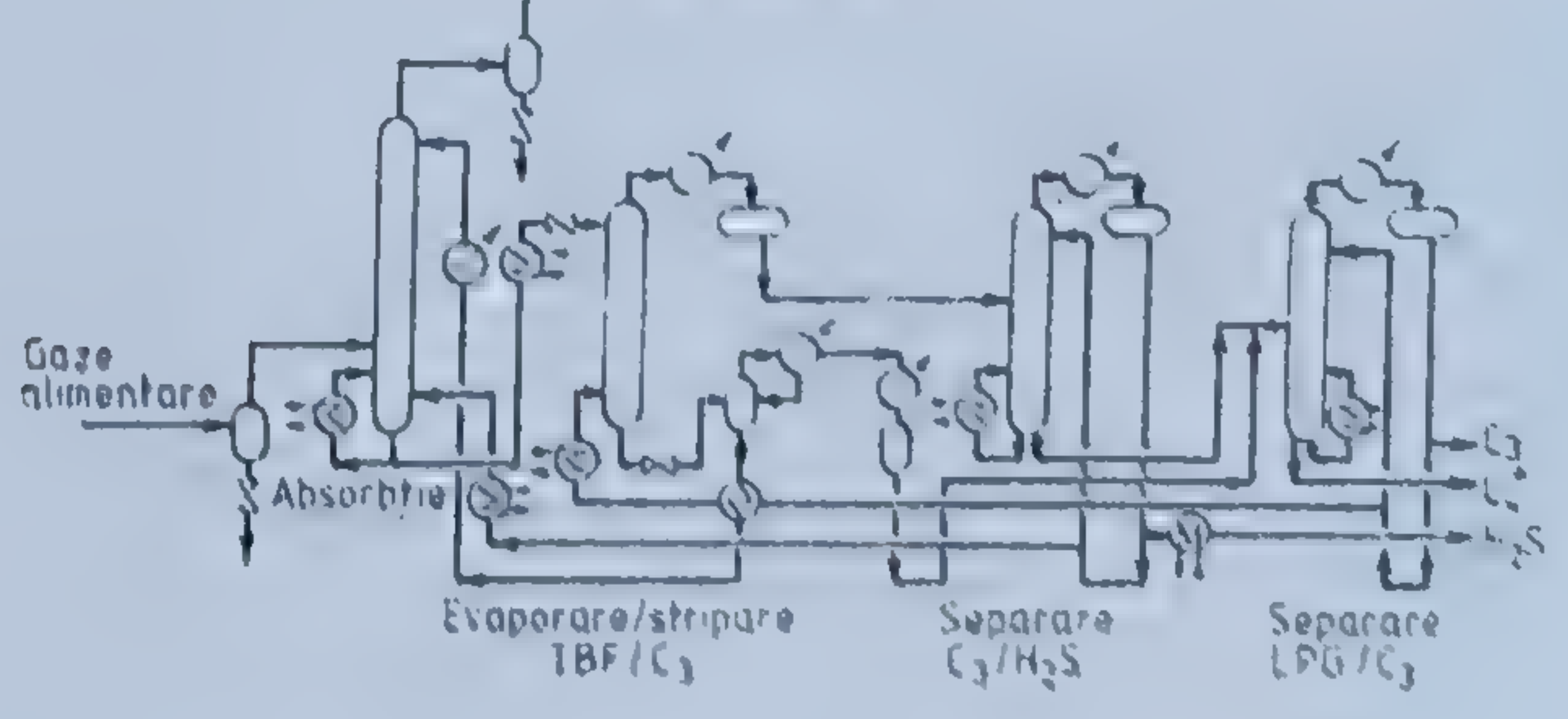


Fig. 8.

*Tabelul 3*

**Bilanțul material și compoziția fluxurilor la desulfurarea gazelor după procedeul Estasolvan**

| Componenții \ Fluxul | Alimentare | | Gaze de sulfurate | | Gaze acide | | Hidrocarburi lichide | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | % | kmol/h | % | kmol/h | % | kmol/h | % | kmol/h |
| $H_2S$ | 11,4 | 134,5 | — | 4ppm | 86,5 | 134,5 | — | — |
| $CO_2$ | 2,9 | 34,5 | 1,9 | 17,7 | 5,4 | 8,4 | 11,2 | 8,4 |
| $C_1$ | 70,4 | 830,0 | 87,3 | 828,0 | 1,2 | 1,9 | 0,1 | 0,1 |
| $C_2$ | 3,2 | 37,5 | 2,2 | 20,4 | 5,4 | 8,4 | 11,6 | 8,7 |
| $C_3$ | 1,7 | 19,7 | 0,2 | 1,8 | 1,5 | 2,3 | 20,8 | 15,6 |
| $C_4^+$ | 3,6 | 42,1 | — | — | — | — | 56,3 | 42,1 |
| $N_2$ | 6,8 | 80,0 | 8,4 | 80,0 | — | — | — | — |
| Total | 100,0 | 1178,3 | 100,0 | 947,9 | 100,0 | 155,5 | 100,0 | 74,9 |

mentării și a produselor obținute la operarea conform schemei din fig. 8 sînt prezentate în tabelul 3.

**D.g.** *cu dimetil-eter polietilenglicol, procedeul Selexol*. Gazele naturale sînt deshidratate și apoi contactate cu solventul Selexol la presiune ridicată. Solubilitatea $H_2S$ în solvent este aproximativ direct proporțională cu presiunea sa parțială. Solventul reține de aproximativ 7—10 ori mai bine $H_2S$ față de $CO_2$; reține, de asemenea, și hidrocarburile mai grele. Coloana de absorbție lucrează la 70 bar și temperatură ambiantă. Creșterea de temperatură datorită absorbției este foarte mică. Solventul bogat se regenerează prin destindere la presiuni din ce în ce mai scăzute. Prima destindere are loc la 21 bar, cea de a doua la 17,5 bar, după care se destinde la presiune atmosferică și se stripează cu aer. Schema de principiu este prezentată în fig. 9. Gazele de la primul evaporator bogate în metan se recirculă în alimentare.

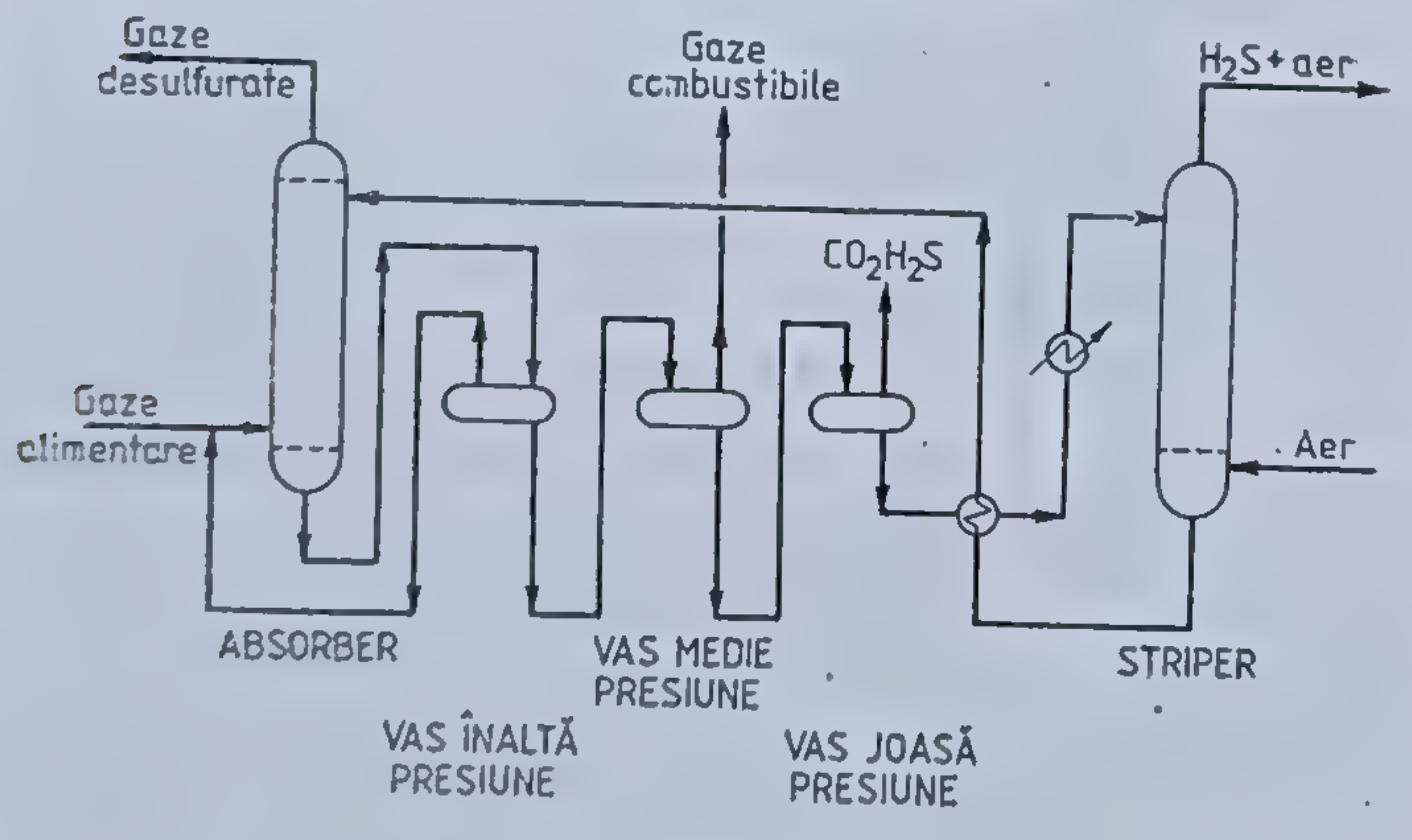


Fig. 9.

**D.g.** *cu N-metil-2-pirolidonă, procedeul Purisol*. Elaborat de firma Lurgi, procedeul este folosit pentru îndepărtarea selectivă a $H_2S$ în prezență de $CO_2$ din fluxuri de gaze care prezintă rapoarte mici $H_2S/CO_2$. Solventul se regenerează, ca și în cazul procedeului Selexol, prin reducerea presiunii în mai multe trepte, scopul fiind ca hidrocarburile absorbite să fie recuperate la presiuni cît mai ridicate. Spre final presiunea se reduce chiar și sub o atmosferă pentru reducerea conținutului de gaz acid în soluția săracă. Gazele desulfurate ating 0,0935 g/Nm³ $H_2S$.

**D.g.** *cu metanol, procedeul Lurgi-Rectisol*. Se aplică pentru purificarea gazelor de sinteză. Avantajele și dezavantajele acestui procedeu sînt cele caracteristice tuturor solvenților care absorb fizic $H_2S$. Metanolul prezintă în plus avantajul temperaturii de început de cristalizare foarte scăzute. Absorbția $H_2S$ se efectuează la temperaturi scăzute și presiuni ridicate. Regenerarea solventului are loc la presiune atmosferică și temperatură ridicată.

**D.g.** *cu propen-carbonat, procedeul Fluorsolvent*. Realizează un coeficient de încărcare a soluției mol gaz acid/mol soluție mult mai ridicat față de amine. Solventul reține pe lîngă $H_2S$ și COS, $CS_2$, RSH fără o degradare pronunțată. Datorită conținutului de apă scăzut în solvent și a temperaturilor scăzute folosite în cadrul procesului vitezele de coroziune sînt scăzute; este indicat oțelul carbon pentru confecționarea echipamentului.

*Procedeul de* **d.g.** *Sulfinol*. Elaborat de firma Shell Development, folosește pentru reținerea $H_2S$ din gaze un amestec de doi solvenți în soluție apoasă: sulfolanul, ce absoarbe fizic $H_2S$ și $CO_2$, și di-izopropanolamina (DIPA), care reacționează cu $H_2S$ și $CO_2$. O compoziție a acestui solvent este: 35% sulfolan, 45% DIPA și 20% apă. Acest solvent are o presiune de vapori scăzută, prezintă o tendință de spumare redusă, reține COS, $CS_2$ și R—SH. Pierderile de solvent prin evaporare și degradare chimică sînt reduse. Hidrocarburile grele absorbite în solvent și regăsite în fluxul de gaze acide la ieșire din instalație sînt reținute pe cărbune activ.

**D.G.** *PRIN PROCEDEE DE OXIDARE A COMPUȘILOR CU SULF*. Hidrogenul sulfurat, mercaptanii, oxisulfura de carbon și sulfura de carbonil sînt oxidate la sulf sau oxizi de sulf, conform reacțiilor:

$$H_2S + 1/2\ O_2 = H_2O + S$$

$$H_2S + 3/2\ O_2 = H_2O + SO_2$$

$$SO_2 + 1/2\ O_2 = SO_3$$

$$2\ H_2S + SO_2 = 2\ H_2O + 3\ S$$

Aceste reacții la temperatură obișnuită decurg foarte încet. Viteze de reacție suficient de ridicate se obțin lucrînd la temperaturi ridicate sau în prezență de catalizator.

**D.g. prin procedee de oxidare uscată a compușilor cu sulf.** Se aplică gazelor cu un conținut de sulf relativ scăzut în scopul obținerii unui gaz de puritate ridicată. Din această categorie de procedee fac parte: procedeul de **d.g.** cu oxizi de fier, cu cărbune activat, Katasulf, Soda-iron.

**D.g.** *cu oxizi de fier*. Este una din cele mai vechi metode de purificare a gazelor. Hidrogenul sulfurat este îndepărtat complet din fluxul de gaze prin reacția sa cu oxidul feric: $\alpha Fe_2O_3 \cdot H_2O$ sau $\gamma Fe_2O_3 \cdot H_2O$ în urma căreia rezultă sulfură ferică, ce se reoxidează uşor, în prezenţă de oxigen, cu formare de oxid feric şi sulf elementar. Acest ciclu are loc în mod satisfăcător la temperaturi moderate de 40°C şi în mediu alcalin. Temperaturi mai ridicate de peste 50°C şi mediu acid sau neutru conduc la pierderea apei de cristalizare cu formarea de $FeS_2$ şi $Fe_8S_9$, care determină apariţia sulfaţilor feroşi şi a polisulfurilor. Primele instalaţii de acest tip sînt constituite din 3—4 camere denumite ,,dry-box'' umplute cu oxizi de fier granulaţi. Între camere sînt conducte de legătură care permit schimbarea alimentării cu gaz la oricare dintre ele. Din 1956, în Germania s-a elaborat un proces de desulfurare cu oxizi de fier denumit *procedeul Gastechnik*. Procedeul foloseşte coloane verticale umplute continuu cu granule de oxid. Aceste granule sînt preparate din oxid de fier special activat, rumeguş, ciment şi oxid de calciu; ele sînt destul de uşoare încît sînt încărcate şi descărcate din coloane fără întreruperea fluxului de gaze. Regenerarea granulelor se realizează continuu injectînd aer la baza coloanelor; la ieşirea din coloane granulele sînt spălate cu percloretilenă pentru îndepărtarea sulfului.

**D.g.** *cu cărbune activat*. Procedeul, dezvoltat de I. G. Farbenindustrie, constă în oxidarea $H_2S$ la sulf elementar pe cărbune activ la temperaturi obişnuite. Sulful depus pe cărbune se recuperează prin extracţie cu soluţie apoasă de 15% sulfură de amoniu. Viteza reacţiei de oxidare a $H_2S$, în prezenţă de cărbune activ, este apreciabil mai mare decît cea corespunzătoare oxidării $H_2S$ cu oxizi de fier. O astfel de instalaţie se compune din două turnuri umplute cu cărbune activ, care funcţionează alternativ. Gazele acide împreună cu aerul stoechiometric necesar reacţiei şi o mică cantitate de amoniac sînt dirijate peste cărbunele activ din primul turn. Cînd patul de cărbune activat este saturat, încep să apară mici cantităţi de $H_2S$ în gazele tratate; în această situaţie gazele sînt dirijate spre cel de al doilea turn. Regenerarea se realizează prin extracţia sulfului, în etape succesive, cu soluţie apoasă de sulfură de amoniu 15%, urmată de striparea patului catalitic pentru îndepărtarea sulfurii de amoniu. Soluţia saturată de sulfură de amoniu este dirijată spre evaporator, unde se încălzeşte cu abur. Se obţin vapori formaţi din $H_2S$, amoniac şi abur, iar la baza evaporatorului se obţine sulf solid cu apă, care se separă prin centrifugare.

**D.g.** *după procedeul Katasulf*. Constă în oxidarea $H_2S$ şi a unei părţi din compuşii organici cu sulf la $SO_2$. Procedeul a fost elaborat în Germania, înainte de 1930, pentru purificarea gazelor de cocserie. Schema procesului constă în: gazele trecute printr-un filtru electrostatic pentru reţinerea prafului, se preîncălzesc la 400°C prin schimb de căldură cu gazele care părăsesc convertizorul catalitic. După adăugarea aerului, gazele sînt dirijate spre convertizorul catalitic unde are loc reacţia de oxidare a $H_2S$ la $SO_2$. Reacţia de oxidare este exotermă şi temperatura gazului creşte. Efluentul, fluxul de gaze ce părăseşte convertizorul, cedează căldură alimentării după care este dirijat la baza coloanei de absorbţie, unde se spală cu soluţie de sulfit — bisulfit de amoniu care absoarbe $SO_2$ şi amoniacul. Urmele de impurităţi sînt spălate cu apă. Procedeul suferă modificări în funcţie de cantitatea de $H_2S$ şi amoniac existent în gaze. În cazul în care gazele conţin mari cantităţi de $H_2S$, se prespală cu soluţie de sulfit — bisulfit de amoniu, după care, împreună cu aerul, se dirijează spre camera de reacţie. Soluţia de sulfit—bisulfit de amoniu se menţine la o concentraţie de 50—60%, o parte din acest flux fiind dirijată spre formarea de sulfat de amoniu şi sulf elementar. Catalizatorii folosiţi sînt de tipul: cărbune activ, bauxită sau combinaţii de două metale ca: fier, nichel, cupru. Un gaz cu un conţinut de: 168 $g/Nm^3$ $H_2S$; 93,6 $g/Nm^3$ $NH_3$; 8,6 $g/Nm^3$ compuşi organici cu sulf purificat are: 0,15—0,3 $g/Nm^3 H_2S$; 0,15—0,3 g $NH_3$ şi 4,86 g $Nm^3$ compuşi organici cu sulf.

**D.g. prin procedee de oxidare în fază umedă.** Se bazează pe acelaşi mecanism chimic de reacţie ca şi procedeele de oxidare uscată. În acest caz, mediul oxidant se asigură din oxidanţi şi catalizatori aflaţi în suspensii sau soluţii apoase.

**D.g.** *cu soluţie de vanadat de sodiu, procedeul Holmes-Strettford*. Procedeul purifică gaze naturale, de rafinărie şi de cocserie. Hidrogenul sulfurat din gazele de alimentare este oxidat chimic la sulf şi apă cu vanadat de sodiu conform reacţiei:

$$2V^{5+} + HS^- \longrightarrow 2V^{4+} + S^0 + H^+$$

Soluţia apoasă de sare vanadoasă formată este regenerată cu aer într-un vas de oxidare. Pentru mărirea vitezei de oxidare a vanadiului se utilizează acid antrachinon-disulfonic. Prin acest procedeu conţinutul de $H_2S$ în gaze se reduce la 4 ppmv. Schema de principiu a procesului Holmes-Strettford (fig. 10) se compune dintr-un absorber — Venturi, în care are loc contactarea gazelor cu soluţia oxidativă, sistemul de regenerarea soluţiei şi de recuperarea sulfului. Pentru îndepărtarea compuşilor cianici, prezenţi în gazele de cocserie, Holmes a introdus o treaptă de spălare cu polisulfuri.

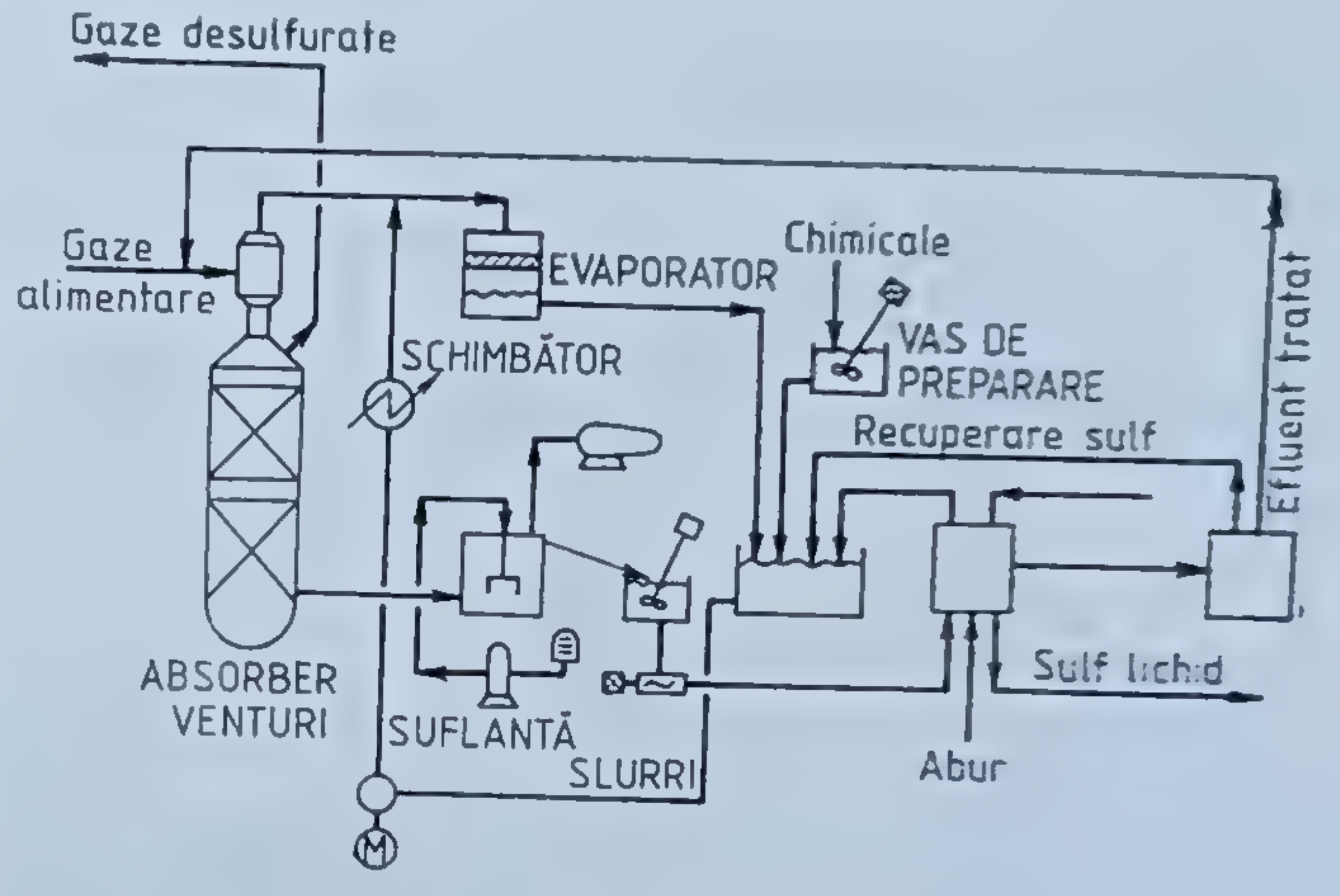


Fig. 10.

**D.g.** *prin procedeul Lo—Cat*. Este un procedeu recent (1981) apărut. Pentru îndepărtarea $H_2S$ din gazele de rafinărie acest procedeu foloseşte un complex de chelat de fier în soluţie apoasă. Prin acest procedeu sînt tratate gazele de înaltă şi joasă presiune, ce provin de la instalaţiile de hidrotratare de uleiuri şi benzine, şi gazele de la striparea apelor cu un conţinut de $H_2S$ de 5—10% vol. Gazele cu $H_2S$ sînt contactate cu soluţie apoasă cu catalizator într-un absorber de înaltă presiune tip Venturi, în care $H_2S$ este absorbit rapid şi oxidat la sulf elementar conform reacţiei:

$$2\ Fe^{3+} + S^{2-} \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + S^0$$

Fierul redus din soluţie se dirijează spre vasul de oxidare, unde este oxidat cu aer, după care soluţia se recirculă la absorber. Soluţia cu sulf elementar de la baza absorberului este dirijată spre sistemul de topire şi recuperare sulf. Gazele provenite de la striparea apelor din rafinărie cu $H_2S$ şi $NH_3$ sînt contactate cu soluţie conţinînd catalizator Lo-Cat într-un absorber — Venturi de joasă presiune, unde $H_2S$ este convertit la sulf elementar, iar $NH_3$ este fie absorbit şi hidrolizează formînd tiosulfat de amoniu, fie se separă în faza gazoasă la vasul de oxidare şi este incinerat împreună cu restul de gaze. Schema de principiu a procesului Lo-Cat este prezentată în fig. 11.

**D.g.** *prin procedeul Thylox*. Se aplică, în special, la purificarea gazelor de cocserie. Acest procedeu foloseşte soluţie apoasă de tioarseniat de sodiu pentru reţinerea sulfului din

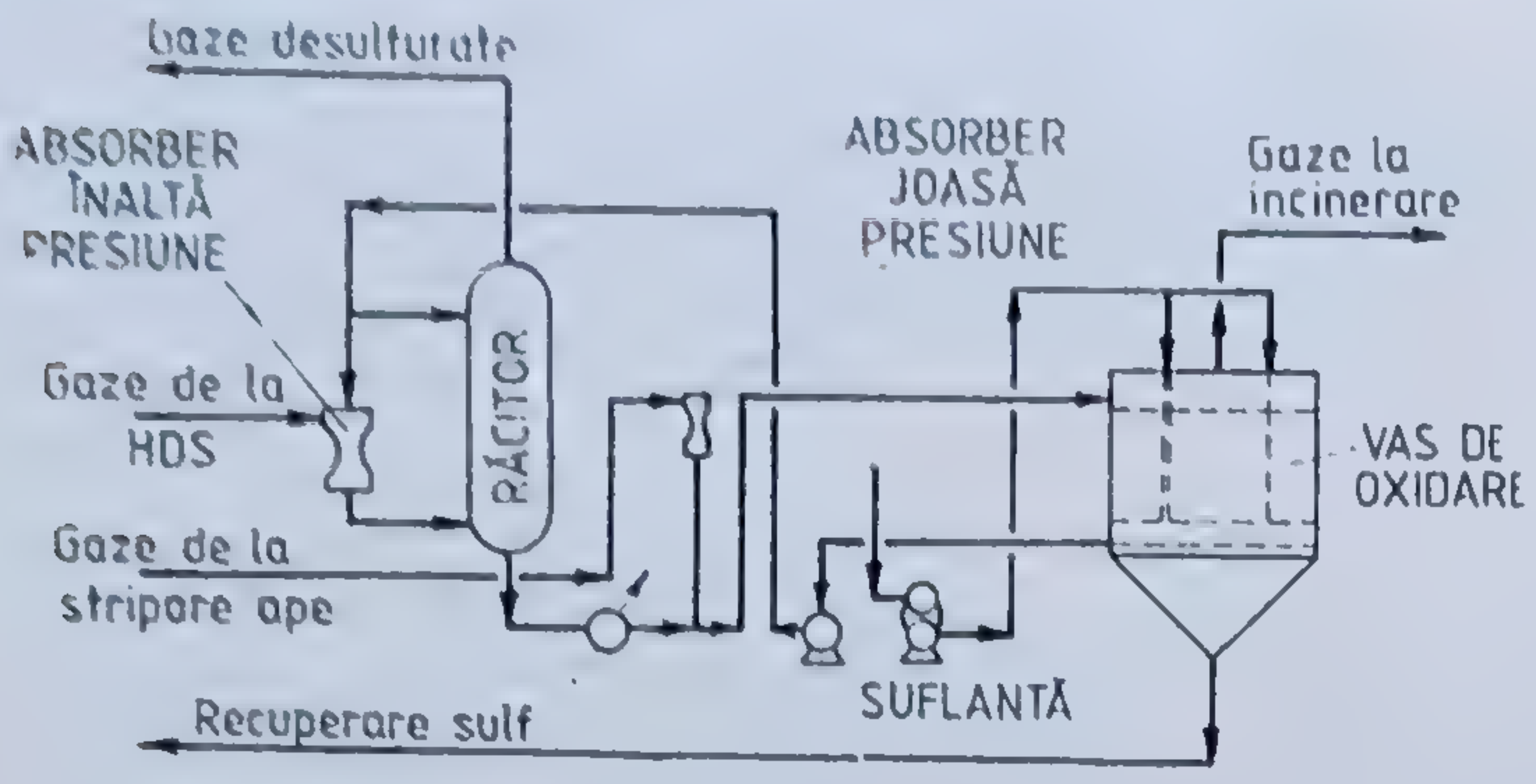


Fig. 11.

$H_2S$. Regenerarea soluţiei se face prin oxidare în curent de aer, aerul avînd rol de agent oxidant şi de flotare pentru colectarea sulfului la suprafaţa soluţiei. Reacţiile care au loc la absorbţia $H_2S$ şi regenerarea soluţiei sînt:

$$Na_4As_2S_5O_2 + H_2S = Na_4As_2S_6O + H_2O$$
(absorbţie)

$$Na_4As_2S_6O + 1/2\ O_2 = Na_4As_2S_5O + S$$
(regenerare)

**D.g.** *prin procedeul Giammarco-Vetrocoke.* Se realizează cu soluţie absorbantă de arseniat şi arsenit de sodiu; concentraţia indicată este de 1 mol arseniat la 1 mol de $H_2S$, iar raportul arseniat/arsenit se recomandă să fie de 3/1. În treapta de absorbţie, $H_2S$ reacţionează cu arsenitul de sodiu formînd tioarsenit, care reacţionează cu arseniatul formînd monotioarseniat. Acesta se descompune la arsenit şi sulf elementar în mediu acid. Sulful elementar se îndepărtează prin filtrare şi arsenitul se reoxidează la arseniat în acelaşi mod ca în procedeul Thylox sau printr-o metodă specială operînd la temperatură şi presiune ridicată. Se are în vedere faptul că, mono-tioarseniatul este stabil în prezenţa oxigenului şi la concentraţii mari de $CO_2$. Prin acest procedeu sînt purificate gaze naturale şi de sinteză pînă la un nivel de 1 ppm $H_2S$.

**D.g.** *prin procedeul Ferrox.* Este aplicat în S.U.A. pentru purificarea gazelor naturale şi de rafinărie. Procesul se bazează pe reacţia $H_2S$, prezent în gaze, cu un compus alcalin, urmată de reacţia hidrosulfurii formate cu oxidul de fier. Soluţia se regenerează prin suflare cu aer. Reacţiile care au loc în timpul procesului sînt:

$$H_2S + Na_2CO_3 = NaHS + NaHCO_3$$

$$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O + 3\ NaHS + 3\ NaHCO_3 =$$

$$= Fe_2S_3 \cdot 3H_2O + 3\ Na_3CO_3 + 3\ H_2O$$

$$2Fe_2S_3 \cdot 3H_2O + 3\ O_2 = 2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O + 6\ S$$

*Procedeul Manchester* este asemănător procedeului Ferrox. S-a elaborat şi aplicat în Anglia pentru purificarea gazelor de cocserie. *Procedeul Glund*, aplicat în Germania, se deosebeşte de procedeele Ferrox şi Manchester prin aceea că foloseşte carbonat de amoniu şi oxizi de fier pentru reţinerea $H_2S$ din gaze. *Procedeul Perox* foloseşte pentru absorbţia $H_2S$ soluţia apoasă amoniacală cu 0,3 % component organic (hidrochinonă), ca agent de oxidare. Procedeul este recomandat pentru reţinerea $H_2S$ din gazele de cocserie. Soluţia se regenerează în oxidator în contact cu aer comprimat. Un alt procedeu de d.g., *procedeul Fischer Staatsmingen — Otto* foloseşte ca agent de oxidare a $H_2S$ complecşi de tipul cianurilor. În treapta de absorbţie fierul trivalent este redus la fier divalent, în treapta de regenerare fierul divalent este reoxidat la fier trivalent. $H_2S$ este oxidat la sulf elementar. Acest procedeu, deşi permite îndepărtarea completă a $H_2S$ din gazele de cocserie şi conduce la obţinerea unui sulf relativ pur nu a fost aplicat pe scară largă.

**Procedee folosite în R. S. România.** În ţara noastră se utilizează soluţii de alcanolamine pentru **d.g.** naturale şi din rafinării. La Bibeşti—Turburea, Tg. Jiu, a fost construită o instalaţie de **d.g.** de schelă după un proiect elaborat de Institutul de Cercetări Inginerie Tehnologică pentru Rafinării Ploieşti (I.C.I.T.P.R.-Ploieşti) la o capacitate de 500 000 $Nm^3$/zi gaze cu 5—6 % vol. $H_2S$ şi RSH şi 8—5 % vol. $CO_2$. Gazele desulfurate cu soluţie de MEA 15 % au un conţinut de compuşi cu sulf sub 100 ppm. În combinatele petrochimice din ţară, pentru **d.g.** provenite din instalaţiile de distilaţie primară, hidrofinarea petrolului, hidrofinarea motorinei, se utilizează soluţie de MEA 15 %, iar pentru **d.g.** provenite din instalaţiile de cracare, reducere de viscozitate, cocsare, se foloseşte soluţie de DEA 20 %. Marea majoritate a acestor instalaţii de **d.g.** au fost proiectate de I.C.I.T.P.R. Ploieşti. În ceea ce priveşte gazele de cocserie, la Combinatul Siderurgic Hunedoara sînt desulfurate conform procedeului Thylox, iar combinatele siderurgice: Galaţi, Reşiţa, Călăraşi şi Călan sînt desulfurate după procedeul Strettford.

*Notaţii :*

| | |
|---|---|
| DEA | — dietanolamină |
| DGA | — diglicolamină |
| DIPA | — di-izopropanolamină |
| HDS | — hidrodesulfurare |
| LPG | — produs gazos lichefiat |
| MDEA | — metildietanolamină |
| TEA | — trietanolamină |
| TBF | — tributilfosfat |
| ppmv | — părţi pe milion volumetric |
| ppmg | — părţi pe milion greutate |

*Bibl.:* Kohl, A. L., Riesenfeld, F. C., *Gas purification*, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1960; Riesenfield, F. C., în *Hydrocarbon Processing*, apr., 1962; Fitzgerald, K. I., în *Hydrocarbon Processing*, iul., 1966; Dingman, J. C. în *Hydrocarbon Processing*, sept., 1966; Blake, R. I. în *Oil & Gas Journal*, 9 ian., 1967; Madox, R. N. în *Oil & Gas Journal*, 21 aug., 1967; Madox, R. N. în *Oil & Gas Journal*, 8 sept., 1967; Madox, R. N. în *Oil & Gas Journal*, 2 oct., 1967; Swaim, C. D. în *Hydrocarbon Processing*, mart., 1970; Frazier, J. în *Hydrocarbon Processing*, apr., 1970; Franckowiak, S., în *Hydrocarbon Processing*, mai, 1970; Wendt Jr., C. J., în *Oil & Gas Journal*, mai, 1970; Klein, J. P., în *Oil & Gas Journal*, sept., 1970; Rădulescu, G. A., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, 1970; Goar, B. G., în *Oil & Gas Journal*, 12 iul., 1971; Goar, B. G., în *Oil & Gas Journal*, iul., 1971; Vasan, S., în *Oil & Gas Journal*, 2 ian., 1978; Cabodi, A. J., în *Oil & Gas Journal*, iul., 1982.

**DESULFURAREA PRODUSELOR PETROLIERE LICHIDE**, eliminarea sulfului sau compuşilor cu sulf din ţiţei şi produsele sale derivate lichide. Sulful se găseşte în ţiţei şi în produsele sale derivate lichide sub mai multe forme: sulf liber, hidrogen sulfurat, mercaptani, sulfuri, disulfuri, sulfuri de carbonil, derivaţi tiofenici etc. Toţi compuşii cu sulf au dezavantaje comune, printre care cele mai importante sînt: corozivitate ridicată, mai ales în produsele ce se prelucrează termic sau se ard; miros neplăcut; instabilitate a unor produse; otrăvuri pentru prelucrarea intermediară a produselor petroliere prin procedee catalitice. Eliminarea compuşilor cu sulf direct din ţiţei este deosebit de dificilă din cauza diversităţii deosebit de mari a lor, precum şi a prezenţei unor compuşi cu grupări funcţionale complexe. S-au iniţiat şi prezentat cercetări şi realizări la nivel experimental a desulfurării unor țițeiuri prin hidrofinare, însă rezultatele nu au fost extinse, datorită probabil factorului economic nefavorabil (consum mare de hidrogen, catalizatori deosebit de rezistenți, necesitatea desulfurării în continuare a unor fracții etc.). În general **d.p.p.l.** se aplică fracțiilor separate din țiței și din acest punct de vedere trebuie relevat că în baza dezvoltării actuale, desulfurarea se aplică la aproape toate fracțiile, de la benzină și pînă la combustibili grei de focare. Limitele pînă la care se efectuează desulfurarea depind de destinația și modul de utilizare a produsului petrolier, precum și de modul de prelucrare în situația în care este o materie primă intermediară. Spre exemplu, benzinele ce constituie materie primă pentru prelucrare prin reformare catalitică trebuie desulfurate pînă la sub 1 ppm (0,0001 % compuși cu sulf) în timp ce un combustibil greu pentru focare poate să conțină (depinzînd de normele în vigoare) pînă la 1—2 % compuși cu sulf. Metodele de desulfurare au evoluat în raport cu dezvoltarea industriei de prelucrare și cu severitățile impuse în conținutul de sulf, de la metode chimice mai simple, pînă la metode catalitice din ce în ce mai evoluate.

## *METODE CHIMICE ȘI CATALITICE DE DESULFURARE*

**D.p.p.l. prin tratare cu substanțe chimice.** Procedeele de desulfurare prin tratare cu substanțe chimice se aplică în special fracțiilor petroliere lichide ușoare și medii, cum sînt benzinele, petrolul și motorinele ușoare. În general, aceste procedee nu conduc la un grad foarte ridicat de desulfurare conform cerințelor din perioada în care s-au dezvoltat și din acest motiv pierd în prezent teren în favoarea metodelor catalitice. Dintre procedeele chimice cunoscute se redau cîteva din cele mai importante ce s-au consacrat încă din perioade destul de îndepărtate:

**D.p.p.l.** *cu soluții alcaline de plumbit de sodiu (Procedeul Doctor).* Procedeul se aplică în special benzinelor și în mai mică măsură petrolurilor. El constă în contactarea benzinei cu o cantitate mică de sulf, cu soluție de plumbit de sodiu într-o soluție alcalină, în coloane contactoare cu sistem de agitare pentru mărirea suprafeței de contact. Reacțiile principale care au loc sînt următoarele:

$$2RSH + Na_2PbO_2 \longrightarrow (RS)_2Pb + 2\,NaOH$$

$$(RS)_2\,Pb + S \longrightarrow R_2S_2 + PbS$$

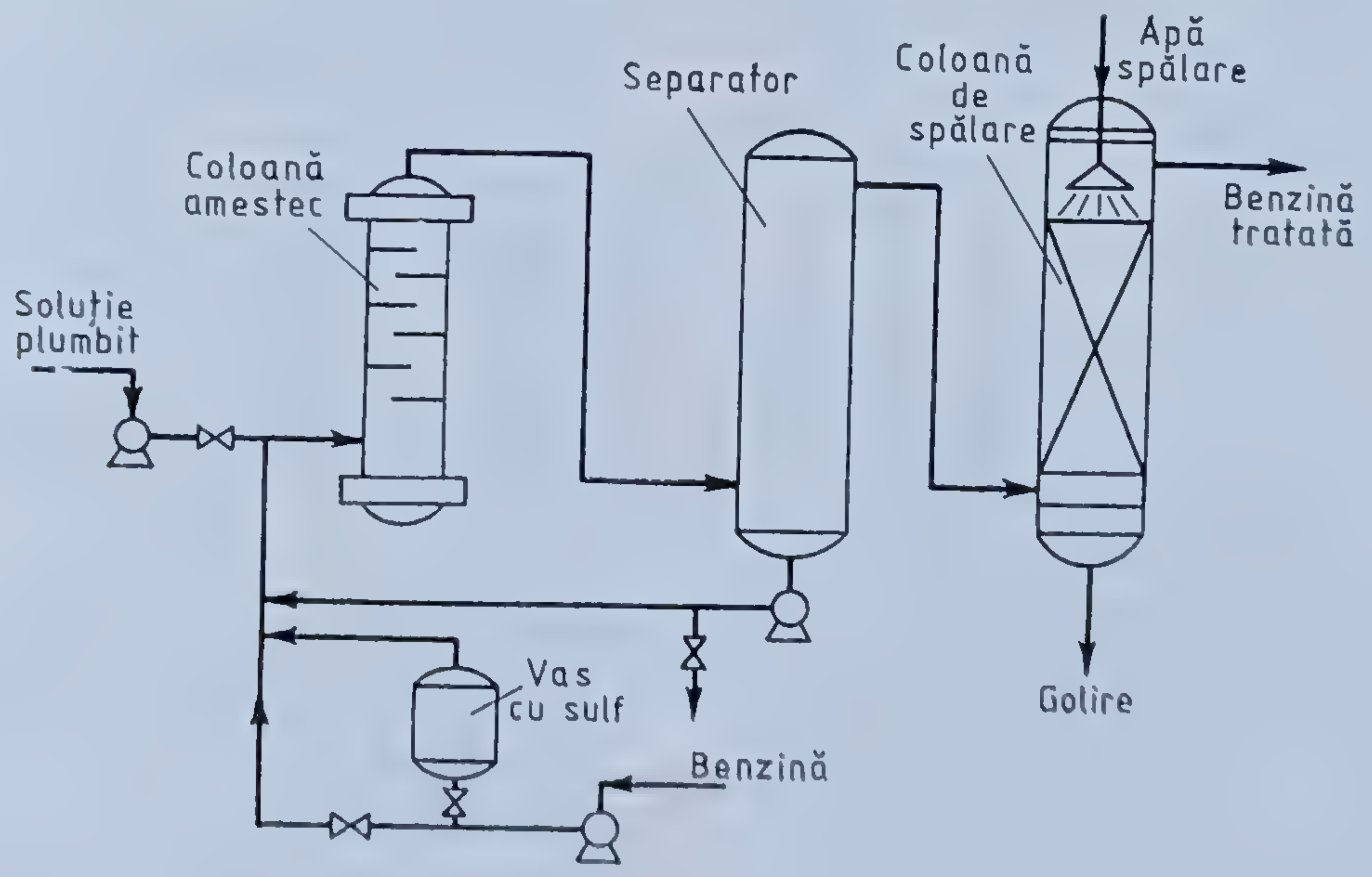


Fig. 1.

După cum reiese din reacțiile prezentate, compușii cu sulf sînt îndepărtați în mică măsură prin sulfura de plumb ce se scoate din sistem pentru regenerare și reutilizare a plumbului, tendința fiind conversia mercaptanilor corosivi în disulfuri, cu acțiune corosivă mult diminuată. Disulfurile se dizolvă parțial în hidrocarburi și sînt labile, la temperaturi ridicate descompunîndu-se. Din acest motiv procedeul se aplică benzinelor după prelucrare și redistilare. Sulful liber este îndepărtat din benzine prin reacțiile prezentate, excese mai mari de 20 % din sulful necesar dăunînd procesului prin apariția corosivității la benzină. Schema principială a unei instalații de desulfurare prin procedeul Doctor este redată în fig. 1. Conform schemei prezentate instalația are următorul flux tehnologic: soluția alcalină de plumbit de sodiu se contactează cu benzina, ulterior dizolvîndu-se sulf în benzină prin trecerea acesteia prin vasul cu sulf, după care are loc contactarea și omogenizarea amestecului în amestecător. În baza reacțiilor descrise, în separator are loc separarea sulfurii de plumb de benzina cu compușii transformați (disulfuri) produsul de fund fiind parțial recirculat. În coloana de spălare cu apă are loc îndepărtarea produselor indezirabile de benzina tratată. Procedeul este relativ ieftin, consumul de PbO fiind de cca 0,15 kg la 1 m³ de benzină.

**D.p.p.l.** *cu sulfură de plumb.* Se aseamănă cu procedeul Doctor, utilizîndu-se pentru aceleași tipuri de benzine, însă în acest procedeu sulfura de plumb joacă și rol de catalizator. Procedeul utilizează exclusiv sulf drept reactiv la tratarea benzinelor. Reacția de bază este:

$$4\,RSH + S_2 \rightarrow 2\,R_2S_2 + 2\,H_2S$$

Spre deosebire de procedeul Doctor, în acest procedeu are loc, pe lîngă convertirea compușilor cu sulf în disulfuri necorosive, și conversia mai adîncă la $H_2S$. Procedeul asigură, ca și metoda Doctor, numai convertirea compușilor cu sulf în compuși necorosivi, nu însă și îndepărtarea lor (se îndepărtează numai o cantitate mică prin conversia la $H_2S$).

**D.p.p.l.** *cu hipoclorit de sodiu sau/și calciu.* Procedeul are același principiu ca cele descrise anterior, de conversie a compușilor cu sulf la disulfuri care mai apoi pot trece în sulfoxizi și sulfone. Se aplică la benzine primare și mai puțin la acelea instabile provenite din procese distructive de prelucrare.

Soluția de hipoclorit oxidează, în prima fază, mercaptanii la disulfuri conform reacției:

$$2\,RSH + NaOCl \longrightarrow R_2S_2 + H_2O + NaCl$$

sau

$$RSH + 3\,NaOCl \longrightarrow RSO_3H + 3\,NaCl$$

Posibilitatea îndepărtării apei din prima reacție și a menținerii unei concentrații mai ridicate de soluție de hipoclorit de sodiu sau calciu conduce la creșterea eficienței metodei de desulfurare prin posibilitatea spălării cu apă a sulfonelor cu masă moleculară mai mică (solubile în apă) și îndepărtarea lor din sistem. În acest mod procedeul de desulfurare cu hipoclorit creează posibilitatea nu numai a conversiei compușilor cu sulf în compuși cu corosivitate mică, dar și a îndepărtării unei părți din acești compuși.

**D.p.p.l.** *cu fosfat de potasiu.* Desulfurarea cu fosfat este utilizată, în special, pentru conversia și îndepărtarea hidrogenului sulfurat dizolvat în benzine. Reacția de bază a procesului este următoarea:

$$H_2S + K_3PO_4 \rightleftharpoons KHS + K_2HPO_4$$

Procesul este regenerativ putîndu-se regenera reactantul de bază prin încălzirea soluției uzate cu injecție de abur și eliminare de $H_2S$. Pentru o mai bună contactare desulfurarea se efectuează în coloane în care produsele se contactează în contracurent pe umplutură ceramică.

**D.p.p.l.** *cu clorură cuprică.* Procedeul se bazează pe oxidarea mercaptanilor cu soluție de clorură cuprică urmată de regenerarea acesteia din clorura cuproasă obținută prin oxidare cu aer. Se utilizează pentru desulfurarea benzinelor bogate în sulf fiind un procedeu care convertește compușii corosivi cu sulf în disulfuri. Reacțiile ce au loc sînt următoarele:

$$2\,RSH + 2\,CuCl_2 \longrightarrow RSSR + 2\,CuCl + 2\,HCl$$

La regenerare, clorura cuproasă trece din nou în clorură cuprică prin oxidare cu aer

$$2\,CuCl + 2HCl + 1/2\,O_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O$$

În același timp are loc și oxidarea mercaptanilor la disulfuri

$$2\,RSH + 1/2\,O_2 \longrightarrow RSSR + H_2O$$

În general, cînd se lucrează cu benzine de procese distructive (instabile ca structură a hidrocarburilor) regenerarea cu aer a catalizatorului, pentru a trece la clorură cuprică, se face în vase separate. Aceasta pentru a evita oxidarea hidrocarburilor nesaturate instabile. În situația în care benzina posedă hidrogen sulfurat dizolvat se practică o desulfurare prealabilă cu soluție de hidroxid de sodiu. O atenție deosebită trebuie acordată spălării pentru a evita antrenarea de săruri de cupru în benzina desulfurată. Randamentul și eficiența sînt superioare procedeului Doctor.

**D.p.p.l.** *cu sodă și alcool metilic (procedeul UNISOL).* Procedeul se bazează pe contactarea în contracurent, în coloane cu umplutură, a benzinei libere de $H_2S$ cu o soluție de NaOH în apă și alcool metilic. Benzina se introduce prin partea inferioară a coloanei, iar soluția de NaOH prin partea superioară. Soluția concentrată de alcool metilic se introduce pe la mijlocul coloanei. Procesul este regenerativ în sensul regenerării soluției cu mercaptanii extrași și reutilizarea sodei și a alcoolului metilic. Procedeul asigură în cea mai mare parte extracția mercaptanilor și în mai mică măsură conversia lor în mercaptide neregenerabile. Din acest motiv consumul de sodă este relativ mic și procedeul apare destul de economic. Gradul de desulfurare poate atinge 99%.

**D.p.p.l.** *cu solvenți.* În această categorie intră mai multe procedee de desulfurare, după solventul utilizat și după modul în care decurge extracția. Cel mai vechi procedeu, însă deosebit de eficace este procedeul *Tanin-dizolvant.* Procedeul constă dintr-o tratare alcalină, o tratare cu dizolvant și o regenerare. După îndepărtarea prealabilă a hidrogenului sulfurat, produsul este introdus într-o coloană de extracție în contracurent cu un solvent de tip soluție de izobutirat de sodiu (20%) în sodă caustică 5n. Izobutiratul poate fi înlocuit cu soluții de amine (monoetanolamină, dietanolamină sau alchilfenolați). După extracție, solventul cu mercaptanii extrași este încălzit prin schimb de căldură la 50 ... 55°C și trimis în coloana de regenerare, unde mercaptanii extrași sînt oxidați catalitic cu aer și trec în disulfurile corespunzătoare, care se separă, și eliberează solventul pentru o nouă extracție. Conținutul în mercaptani al benzinelor supuse unei astfel de desulfurări poate ajunge pînă la 5—10 ppm. Extracția cu solvenți aminici de tip monoetanolamină, dietanolamină este eficace numai pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat și este în special proprie pentru desulfurarea gazelor și mai puțin pentru **d.p.p.l.** V. și *desulfurarea gazelor.*

**D.p.p.l. prin procedee catalitice.** Desulfurarea produselor prin procedee catalitice a fost dezvoltată pe două direcții, și anume: desulfurarea catalitică pe chelați din grupa fierului (ftalocianină de cobalt, nichel, fier), care realizează transformarea compușilor cu sulf de tip mercaptani în disulfuri, fără eliminarea din proces a compușilor și desulfurarea catalitică prin procedeul de hidrofinare, în care are loc hidrogenoliza compușilor cu sulf, azot și oxigen cu formare de $H_2S$, $NH_3$ și $H_2O$ (ce se separă din produsele de reacție), rezultînd produse cu conținuturi reduse de sulf în raport cu conversia realizată. În cele ce urmează se prezintă cele două procedee principale de **d.p.p.l.**

**D.p.p.l.** *catalitică utilizînd drept catalizatori chelați (Procedeul MEROX*—MERCAPTAN OXIDATION). Procedeul se bazează pe conversia mercaptanilor în disulfuri utilizînd drept catalizator chelați ai metalelor din grupa fierului (de exemplu ftalocianină de cobalt disulfonată). Pentru prevenirea efectului hidrogenului sulfurat asupra transformării mercaptanilor, se utilizează o prespălare cu sodă care îndepărtează $H_2S$. Schema de principiu a unei instalații de desulfurare cu chelați este prezentată în fig. 2. Materia primă trece în prima fază printr-un vas de spălare cu hidroxid de sodiu unde are loc conversia hidrogenului sulfurat în sulfură și hidrosulfură de sodiu, precum și a unei părți din mercaptani. După spălarea cu sodă, materia primă trece în contracurent cu soluția MEROX de chelat în amestec cu soluție de sodă, printr-un extractor. Soluția de catalizator (chelat cu sodă), conținînd și disulfurile formate, este răcită și intră într-un vas de oxidare cu aer, prevăzut cu șicane. Din acest vas, soluția intră într-un separator în care se separă disulfurile de soluția tratată prin oxidare, iar aceasta se recirculă în coloana de extracție. Produsul petrolier lichid desulfurat este scos pe la vîrful extractorului, trece printr-un separator pentru separarea urmelor de soluție antrenată și apoi se pompează la rezervor. Procesul de desulfurare cu chelați (MEROX) este relativ ieftin, catalizatorul avînd o viață relativ lungă, iar consumul de sodă fiind destul de mic.

**D.p.p.l.** *catalitică prin hidrodesulfurare.* Procedeul de hidrodesulfurare catalitică a fracțiilor petroliere lichide s-a dezvoltat în baza următoarelor onsiderente: cererea de **d.p.p.l.** la capacități mari, eliminarea compușilor cu sulf prin conversie și disponibilizarea surselor de hidrogen datorită dezvoltării reformării catalitice. Hidrodesulfurarea catalitică realizează îndepărtarea compușilor cu sulf, oxigen și azot, prin conversie, transformînd acești compuși în hidrogen sulfurat, amoniac și apă, cu redistribuirea hidrocarburilor formate. În final, hidrogenul sulfurat și ceilalți produși rezultați la hidrogenoliză sînt îndepărtaţi din fracţia petrolieră ce se supune hidrodesulfurării. Hidrodesulfurarea se practică pe scară largă în cadrul proceselor de hidrofinare reprezentînd actual o pondere de peste 28% din capacitatea de prelucrare.

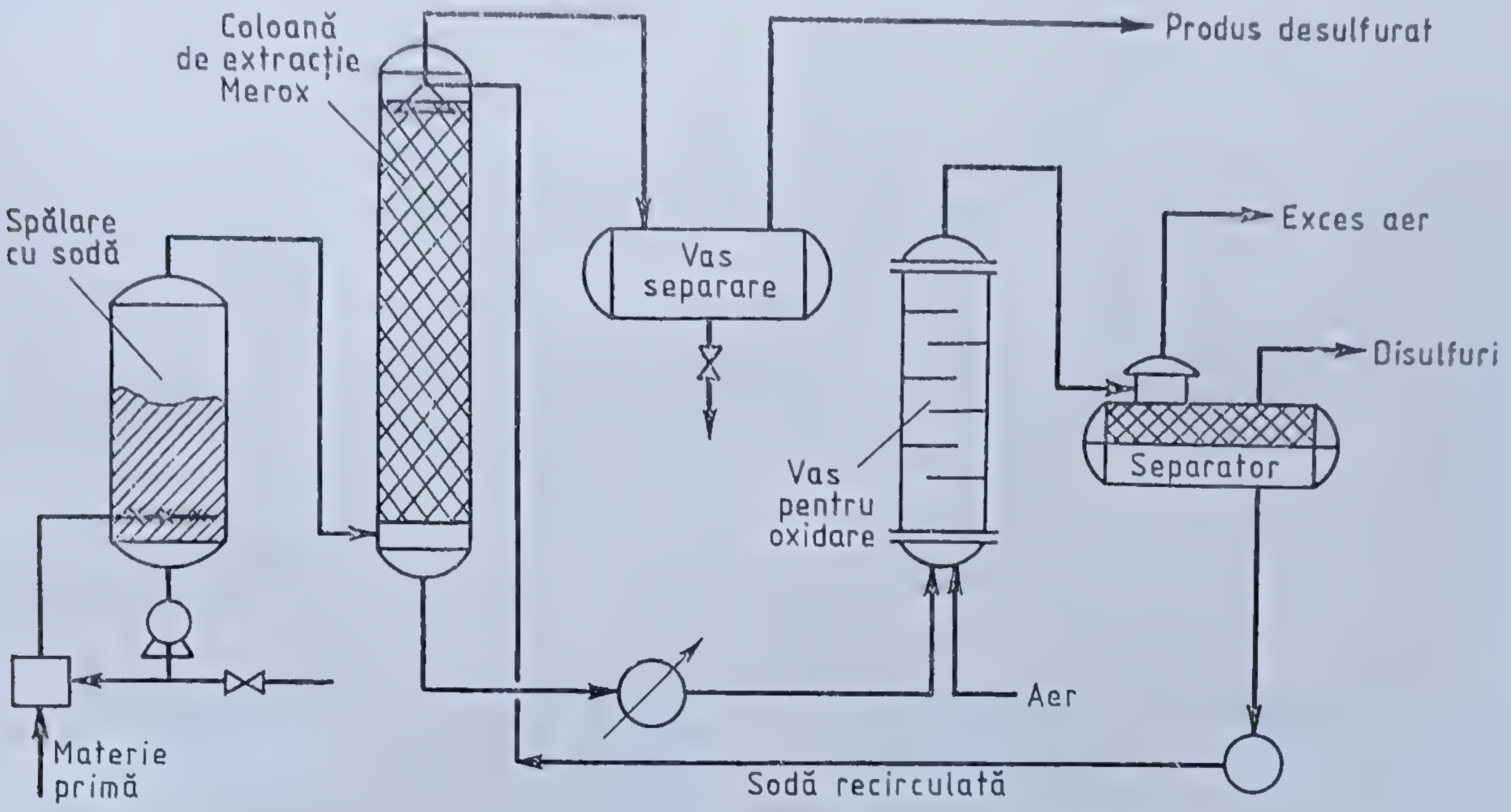


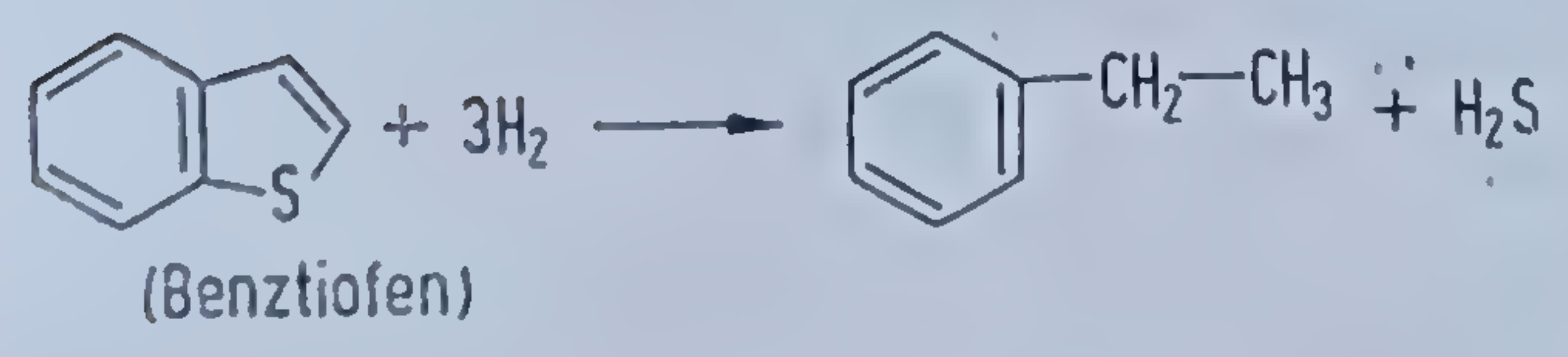
Fig. 2.

Reacţiile de hidrodesulfurare au loc prin slăbirea şi ruperea legăturii S–C (hidrogenoliză), formarea de $H_2S$ şi redistribuirea hidrocarburii formate, conform reacţiilor:

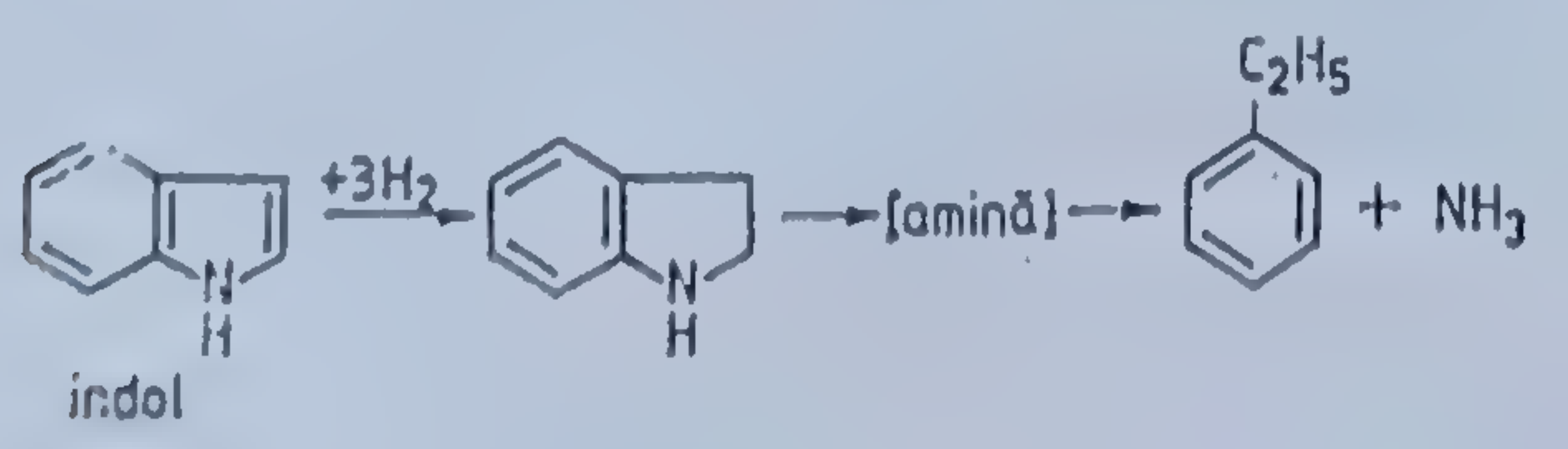
$$\underset{\text{(mercaptani)}}{R-CH_2-SH} + H_2 \longrightarrow R-CH_3 + H_2S$$

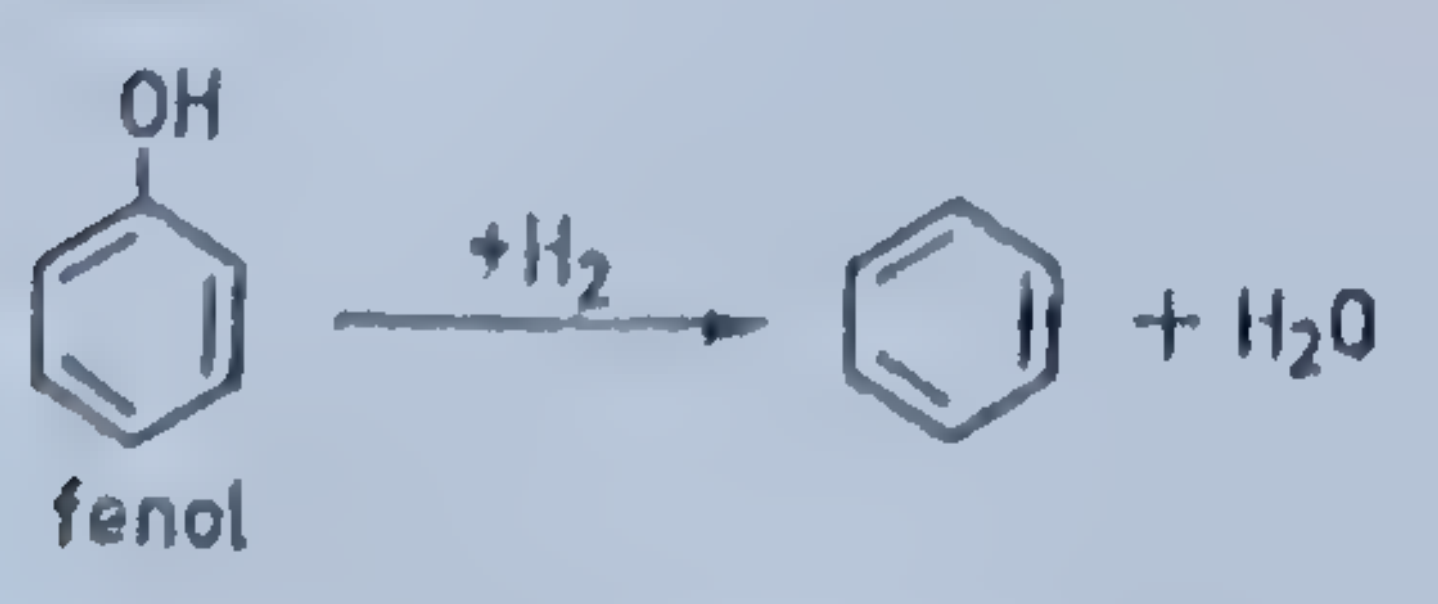
$$\underset{\text{(disulfuri)}}{R-CH_2-S-S-CH_2-R'} + {}_3H_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow R-CH_3+R'-CH_3+2H_2S$$



Paralel cu aceste reacţii au loc şi reacţii de hidrogenoliză a compuşilor cu azot şi oxigen, după cum urmează:





Efectul reacţiilor prezentate, în special a celor de desulfurare, se manifestă prin stabilitate mai ridicată a produselor petroliere, ameliorarea culorii, a cifrei de cocs, dar, mai ales, diminuarea efectului coroziv al produselor petroliere în prelucrarea şi utilizarea lor. Catalizatorii de d.p.p.l. prin procedeul de hidrodesulfurare sînt formaţi din elemente active constituite din oxizi sau sulfuri ale unor metale tranziţionale, depuse pe un suport care este aproape exclusiv oxidul de aluminiu. Ei conţin, de regulă, două elemente active Co–Mn, Ni–Mo, Ni–W, Ni–Cr, care au un efect reciproc de promotare. Cei mai des utilizaţi sînt catalizatorii de tip oxizi de cobalt şi molibden, oxizi de nichel şi molibden şi oxizi de wolfram şi nichel. Efectul de desulfurare depinde de conţinutul şi proporţia elementelor active şi promotoare, precum şi de textura suportului de alumină. În tabelul 1 este redat efectul desulfurării unui ulei cu 1 % gr. compuşi cu sulf, în funcţie de conţinutul metalelor din catalizator. Condiţii de lucru: 415°C, 15–20 atm. Se remarcă o foarte bună desulfurare a catalizatorului cu 4,0 % CoO şi 6,6 % $MoO_3$. Activitatea şi stabilitatea catalizatorilor este bună cînd ei se găsesc sub formă de sulfuri. Schema de principiu a unei

*Tabelul 1*

**Efectul desulfurării unui ulei cu 1 % gr. sulf în funcţie de conţinutul metalelor din compoziţia catalizatorului**

| Conţinut de metal, % | | | | Conţinut de sulf rămas în produs, % |
|---|---|---|---|---|
| Co | Mo | Ni | W | |
| 2,4 | 4,2 | — | — | 0,09 |
| 2,5 | 3,6 | — | — | 0,08 |
| 4,0 | 6,6 | — | — | 0,07 |
| — | 4,3 | 1,8 | — | 0,10 |
| — | 3,7 | 2,4 | — | 0,10 |
| — | 6,2 | 4,1 | — | 0,08 |
| — | — | 2,7 | 8,0 | 0,25 |
| — | — | 2,9 | 9,1 | 0,26 |

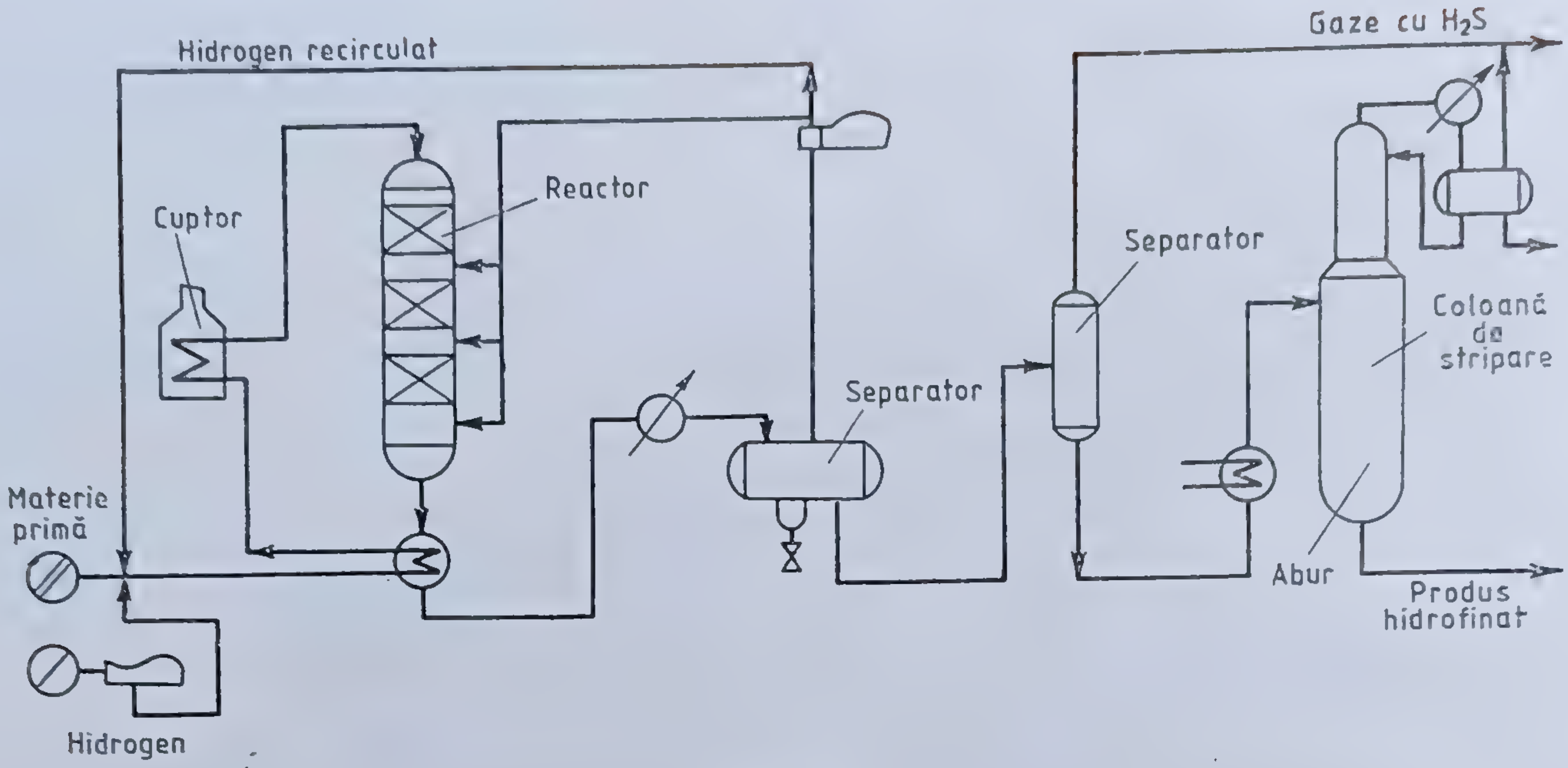


Fig. 3.

instalaţii de **d.p.p.l.** catalitică de tip hidrodesulfurare este redată în fig. 3. Fluxul tehnologic este următorul: materia primă se amestecă cu hidrogenul de completare şi acela recirculat, într-un nod de amestec, face schimb de căldură cu produsele de reacţie şi intră în cuptor. După încălzirea la temperatura de lucru (250...420°C, depinzînd de materia primă şi gradul de desulfurare cerut), intră în reactor în flux descendent discontinuu, unde are loc reacţia peste stratul de catalizator. Pentru o mai bună distribuţie se practică uneori aşezarea catalizatorului în mai multe straturi. Între straturile de catalizatori se injectează hidrogen rece pentru preluarea căldurii de reacţie. Produsele de reacţie împreună cu hidrogenul în exces nereacţionat ies pe la baza reactorului, fac schimb de căldură cu materia primă şi după răcire şi condensare are loc separarea hidrogenului nereacţionat de produsul lichid într-un separator. Hidrogenul nereacţionat se recirculă. Produsul lichid trece printr-un separator suplimentar de joasă presiune şi intră într-o coloană de stripare în care se îndepărtează hidrogenul sulfurat format în reacţie. Produsul petrolier lichid stripat se răceşte şi se trimite la rezervor. Hidrodesulfurarea se efectuează în condiţii de: temperatură: 250...420°C; presiune: 20—70 atm; viteza de volum: 0,5—10 $h^{-1}$; rapoarte de recirculare a hidrogenului: 100—800 $Nm^3/m^3$. Parametrii sînt daţi în limite foarte largi, depinzînd de tipul de materie primă (benzină, petrol, motorină, distilate grele sau reziduuri), de conţinutul de compuşi cu sulf, de tipul catalizatorilor şi de performanţele cerute. Cîteva exemple tipice de performanţe privind **d.p.p.l.** sînt redate în tabelul 2. Se remarcă gradele destul de ridicate de desulfurare pe care le realizează procesul la consumuri de utilităţi relativ moderate.

*Tabelul 2*

**Performanţe privind desulfurarea catalitică cu hidrogen (hidrodesulfurare) a unor fracţii petroliere**

| Caracteristici | Petrol Combustibil reactor | Motorină primară | Motorină grea de cracare |
|---|---|---|---|
| Condiţii de operare | | | |
| Alimentare, t/zi | 580,4 | 400 | 396,8 |
| Temperatura în rector, °C | 330 | 370 | 380 |
| Presiune, atm | 60 | 60 | 65 |
| Viteza de volum, $h^{-1}$ | 2,3 | 1,5 | 1,3 |
| Consum de hidrogen $Nm^3/t$ de materie primă | 170 | 195 | 210 |
| Desulfurare, % | 90,0 | 92,5 | 77 |
| Bilanţ | | | |
| Produs lichid desulfurat, % gr. | 99,5 | 99,0 | 98,0 |
| Hidrocarburi uşoare, % gr. | 0,2 | 0,3 | 0,4 |
| $H_2S$, % gr. | 0,3 | 0,7 | 1,6 |
| Utilităţi | | | |
| Abur de 10 atm, t/zi | 122 | 170 | 100 |
| Energie, kWh/zi | 2500 | 5400 | 7120 |
| Apă răcire, $m^3/zi$ | 3500 | 4000 | 4000 |
| Combustibil, kcal/h | $3 \times 10^6$ | $3 \times 10^6$ | $3,5 \times 10^6$ |

*Bibl.*: Ghejan, I., Nastasi, A., Popescu, E., *Tehnologia chimizării produselor din rafinării*, Ed. Didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1970; Imbry, C., Indle, S., *Hydrocarbon Processing*, febr., 1971, p. 21; Nastasi, A., în *Ingineria prelucrării hidrocarburilor* de Suciu, Gh., Ţunescu, R., Ed. Tehnică, 1974, vol. II; * * * în *Hydrocarbon Processing*, sept. 1986, p. 86.

**DEŞEURI**, materiale care aduc prejudicii ambianţei naturale şi construite, prin acţiuni umane antiecologice, datorate atît imperfecţiunii tehnologice generatoare de d., cît şi activităţii umane generatoare de d. netehnologice. Iniţial în categoria de d. au fost cuprinse materialele de orice natură rezultate din activitatea umană, ce nu mai pot fi folosite în procesul din care au provenit. Pentru desemnarea categoriei respective de materiale se mai folosesc expresiile: rămăşiţe, resturi, reziduuri, rebuturi etc. Sînt recunoscute ca sinonime două dintre acestea: d. şi materii reziduale, sau reziduuri. În condiţiile creşterii fără precedent a producţiei de bunuri materiale, caracterul limitat al resurselor neregenerabile naturale, trecerea pe scară largă la exploatarea zăcămintelor cu conţinut scăzut de substanţe utile, intensificarea fenomenului de criză a materiilor prime şi combustibililor, însoţită de tendinţa permanentă de creştere şi diversificare a producţiei industriale, au generat un nou mod de a gîndi şi modela dezvoltarea tehnologică, spre economisirea resurselor, valorificarea lor superioară şi de recuperare a acestora. În evoluţia noţiunii de **d.** trebuie subliniate două aspecte: excluderea în timp a produselor reziduale, care au fost valorificate ca atare în alte domenii de activitate, şi apariţia unor noi reziduuri ca rezultat al prelucrării în vederea valorificării materiilor prime sărace. În afara aspectelor strict tehnice şi economice, trebuie evidenţiat, cel puţin în egală măsură, şi aspectul social pe care-l implică apariţia şi existenţa în mediu a **d.**

Dezvoltarea tehnico-economică fără precedent, pe care o cunoaşte omenirea în ultimul secol, presupune modificări dirijate ale mediului ambiant, care generează unele „erori ecologice”, atît din cauza unor „imperfecţiuni tehnologice” generatoare de **d.**, cît şi din cauza necunoaşterii în totalitate a efectelor şi implicaţiilor complexe ale acestei activităţi asupra mediului şi vieţii în general. În acest context sînt definite **d.** Multitudinea şi complexitatea **d.**, rezultate din activitatea umană, îngreuiază încercările de încadrare strictă a acestora în anumite categorii. Cel mai adesea se întîlnesc termenii de **d.** industriale şi neindustriale, cu trimitere în acest ultim caz la cele casnice, menajere. Criteriile după care se clasifică **d.** sînt, de asemenea, diverse şi pot fi luate în considerare: originea sau sursa generatoare de deşeuri, starea de agregare a acestora şi proprietăţile lor. Acest ultim criteriu condiţionează economic procesul de provenienţă şi afectează mai mult sau mai puţin mediul ambiant. După provenienţă, **d.** sînt: tehnologice (din procesele de producţie propriu-zise, industriale, agricole, de transport etc., sau ca urmare a utilizării produselor); netehnologice, neindustriale (din produsele consumate de populaţii). Din punct de vedere cantitativ foarte importante sînt **d.** tehnologice a căror viteze de creştere în raport cu cele netehnologice sînt de ordinul $10^6$. Trebuie evidenţiat şi gradul ridicat de nocivitate asupra mediului exercitat de **d.** tehnologice. Din clasa **d.** tehnologice se pot enumera cele din industriile siderurgică, metalurgică, energetică şi extractivă, din industria chimică şi petrochimică, de prelucrare polimeri, cele din industria textilă, a pielăriei şi blănurilor, **d.** de celuloză, hîrtie, lemn şi sticlă, cele provenite din procesele de prelucrare a unor produse alimentare, dejecţiile animaliere, nămolurile chimice şi biologice din staţiile de epurare etc. În fiecare din aceste surse de deşeuri industriale se pot identifica unele categorii distincte. Astfel, în funcţie de originea lor, **d.** metalice feroase se subclasifică în: **d.** circulante rezultate chiar din procesul de producţie, care are loc în furnale şi turnătorii, **d.** rezultate din procesele de prelucrare ulterioară a fontei şi oţelului în unităţi ale industriei prelucrătoare şi **d.** capitale, rezultate din dezafectarea instalaţiilor, utilajelor, agregatelor de tot felul, a autovehiculelor, pînă la cele de uz casnic. **D.** neindustriale cuprind **d.** provenite de la instituţii, centrale, de învăţămînt, de sănătate şi de cultură, de la locuinţe colective sau individuale (unităţi de consum, cantine), **d.** stradale, din pieţe, grădini publice, locuri de agrement, de la ferme, gospodării agricole sau de stat, precum şi din unele activităţi gospodăreşti rurale. Date statistice prezintă orientativ situaţia privind cantitatea zilnică a **d.** pe cap de locuitor, astfel: în SUA la Los Angeles – 1,11 kg, la New York – 2 kg, în Mexic la Ciudad de Mexico – 1,5 kg, în India la Calcutta – 1,16 kg, în Franţa la Lille – 0,82 kg, la Paris – 0,80 kg, în URSS la Odessa – 0,60 kg, în R. P. Ungară la Budapesta – 0,6 kg. Pentru Bucureşti media anuală este de 0,850 kg/zi. Componenţa medie a **d.** neindustriale este: ~ 30 % **d.** alimentare; ~ 23 % hîrtie şi cartoane; ~15 % materiale plastice, piele, cauciuc; ~ 14 % sticlă; ~10 % pămînt şi material ceramic; ~8 % metal. Pentru ambele clase mari de **d.** trebuie desprinsă noţiunea de **d.** recuperabile, a căror structură pe plan naţional se prezintă astfel: materiale refolosibile industriale ~ 60 %; resurse energetice secundare ~ 17 %; piese de schimb recondiţionate şi refolosite ~ 21,4 %; bunuri de folosinţă îndelungată de la populaţie, materiale recuperate de la demolări ~1,6 %. După starea de agregare **d.** se clasifică în solide, lichide, gazoase, din activitatea umană producătoare de bunuri materiale rezultînd **d.** în toate cele trei stări fizice.

**D.** solide sînt evacuate din toate domeniile de activitate tehnologică şi netehnologică, precum şi din procesele de consum al produselor. Odată cu diversificarea producţiei în toate sectoarele economiei au crescut mult cantităţile de reziduuri lichide evacuate din diferite procese, ca ape reziduale purtătoare de însemnate cantităţi de **d.** cu caracter poluant, de cele mai multe ori produse utile. Atît cantitativ, cît şi prin efectul nociv asupra mediului, ponderea o deţin evacuările de reziduuri lichide dizolvate sau nedizolvate în apele reziduale din ind. chimică, petrochimică, procesele extractive, hidrometalurgice, termoenergetice, complexele industriale de creştere şi îngrăşare a animalelor, ind. alimentară etc. Poluarea atmosferică este reprezentată de emisii de gaze şi pulberi industriale uneori de mare valoare economică, dar şi cu mari efecte asupra vieţii şi a mediului înconjurător. În acest sens se menţionează: gazele sulfuroase de la arderea combustibililor cu conţinut de sulf, din ind. metalelor neferoase şi de la sinteza acidului sulfuric, gazele impurificate cu mercaptani, hidrogen sulfurat, oxisulfură de carbon, sulfură de carbon din ind. chimică şi petrochimică, gaze cu oxizi de azot din ind. îngrăşămintelor şi a atacului cu acid azotic, dioxidul de carbon din gazele de ardere sau din gazele de sinteză neutilizate în ind. îngrăşămintelor azotoase, gazele cu conţinut de oxid de carbon, hidrocarburi gazoase şi hidrogen de piroliză, cracare catalitică, oxidarea parţială a gazului metan la acetilenă, obţinerea carbidului etc. Importante cantităţi de **d.** sînt eliminate în atmosferă sub formă de pulberi din ind. metalelor neferoase, termocentrale, ind. cimentului şi a materialelor refractare şi var, fabricarea carbidului, a negrului de fum şi din procesele de combustie de la motoarele cu explozie etc. O evaluare a Direcţiei de Statistică arată că în anul 1986, la nivelul ţării noastre, s-au evacuat în mediul ambiant 5 944 900 t substanţe nocive din care 20 % în aer, 48 % prin apele reziduale şi 32 % **d.** depozitate pe sol. Structura materialelor depozitate pe sol se prezintă astfel: steril minier şi şlam chimic şi petrochimic ~ 75 %; cenuşă din procesele de ardere ~ 17,7 %; zgură de diverse provenienţe ~ 4,9 %. nămoluri chimice şi biologice ~ 2,0 %; praf depus pe sol ~ 0,05 %; **d.** menajere ~ 0,15 %. Efectele poluante ale acestei clase de **d.** sînt deosebit de nocive pentru vieţuitoare în general, fără a mai estima valoarea pierdută prin scăparea acestora în mediul ambiant. Un alt criteriu de clasificare ia în considerare proprietăţile **d.**, şi anume proprietăţi fizice, solubile, insolubile, miros, culoare: proprietăţi chimice, toxice, inerte din punct de vedere chimic, proprietăţi biologice, biodegradabile, sau nebiodegradabile. O menţiune specială se cuvine **d.** radioactive provenite din ind. extractivă producătoare şi consumatoare de materiale radioactive (v. *Deşeuri radioactive*). Tot în categoria **d.** trebuie menţionată căldura reziduală, în special cea conţinută în apele de răcire, ape geotermale şi gazele arse din centrale sau instalaţii industriale cu prelucrare termică. Apariţia termenului de **d.** este legată de evacuarea reziduurilor neindustriale menajere, urbane şi rurale, care au deţinut ponderea cea mai mare în totalul materiilor reziduale pe o lungă perioadă istorică. Odată cu dezvoltarea societăţii industriale moderne, creşterea intensivă şi extensivă a consumurilor de materii prime şi materiale, alimente şi energie, cu concentrarea şi centralizarea în localităţi şi oraşe a sute de mii şi milioane de locuitori, apar și cresc d. tehnologice crescînd cantitățile de produse evacuate anual în mediul ambiant, înregistrîndu-se la nivel mondial milioane de tone de d. diferite. De asemenea, ridicarea permanentă a nivelului de trai al omenirii, dezvoltarea pieții de consum, conduc la o gamă largă de bunuri cu scurtă durată de utilizare care devin d. Implicațiile apariției și existenței d. strîns legate de natura lor, au cunoscut, de asemenea, o evoluție istorică. Dacă inițial erau esențiale aspectele legate de colectarea, depozitarea și eliminarea efectului imediat asupra mediului, ulterior a cîștigat tot mai mult ideea valorificării parțiale sau integrale a d. În acest sens, în lupta pentru eliminarea d. nedorite și, mai ales, pentru gospodărirea judicioasă a resurselor de materii prime și energie, a început studierea sistematică a reducerii cheltuielilor de colectare și evacuare a d. și, în special, cercetarea posibilităților de recirculare, sau de valorificare a acestora. Modificările de concepție se reflectă și în strategiile adoptate, în paralel, în diverse țări: înlocuire a unor tehnologii sau procese tehnologice mari consumatoare de materii prime și energie; elaborarea unor tehnologii de fabricație nepoluante; de perfecționare a tehnologiilor în sensul creșterii randamentelor de transformare a materiilor prime în produse finite; de înlocuire a unor materii prime deficitare prin valorificarea altora mai accesibile, sau a unor produse utile recuperate din d. etc. Preocupările pentru recuperarea și reintroducerea în circuitul economic a unor resurse înglobate în d. sau bunuri uzate au existat de multă vreme, atît la noi în țară, cît și pe plan mondial, aplicarea lor impunînd găsirea unui cadru organizatoric adecvat. La noi în țară, activitatea de recuperare și valorificare a resurselor materiale refolosibile, utilizarea- și circulația ambalajelor este reglementată prin decrete ale Consiliului de Stat. De asemenea, întreaga activitate de cercetare și aplicare de noi tehnologii pentru valorificarea superioară a resurselor materiale refolosibile este coordonată de Consiliul Național pentru Știință și Tehnologie. Pe plan mondial există numeroase forme de organizare a reciclării resurselor, manifestîndu-se tendința conlucrării internaționale în acest domeniu (înființarea în 1948 la Paris a Biroului Internațional al Recuperării, cu un număr din ce în ce mai mare de membri). Controlul evacuării d., colectarea, achiziționarea organizată, preocuparea pentru găsirea posibilităților de utilizare ca atare, organizarea activității de prelucrare a d. în vederea recuperării produselor utile conținute, toate acestea în scopul reducerii cantității de d. eliminate cu efecte apreciabile atît din punct de vedere economic, cît și ecologic, reprezintă un circuit quasi-închis al d. în natură, pentru a cărui realizare sînt necesare o serie de acțiuni de ordin economic, tehnic, științific și organizatoric (fig. 1). În acest sens, se menționează cîteva aspecte care ilustrează eficiența activității de recuperare și valorificare a materialelor refolosibile ca urmare a reducerii evacuării deșeurilor: reducerea consumurilor de materii prime și materiale deficitare; economisirea energiei sau crearea de noi surse energetice: evitarea scoaterii din circuitul agricol a unor importante suprafețe blocate în halde și alte tipuri de depozite; limitarea poluării. Eforturile susținute pentru asigurarea de materii prime prin recircularea d. au dovedit o „mică mină” de mare importanță economică și ecologică. În acest context, economia românească dispune de posibilitatea recuperării unor importante cantități de metale, produse chimice, lemnoase, textile, hîrtie, cartoane, piele, polimeri, rezultate din procesele de producție, din iazuri, bataluri și halde miniere, metalurgice și de termocentrală, nămoluri și alte reziduuri industriale cu conținut de substanțe utile. Se apreciază că prin valorificarea unor astfel de resurse este posibil să se asigure o bună parte din nevoile de materii prime și materiale. La nivelul anului 1985 participarea la consumul intern de materii prime și materiale a produselor refolosibile se situează după cum urmează: 58 % la oțel, 53 % la fontă, 44 % la cupru, 65 % la plumb, 43 % la zinc, 43 % la aluminiu, 59 % la anvelope prin reșapare, peste 50 % la polietilenă, 48 % la materiale lemnoase, peste 68 % la hîrtie, cartoane, 33 % la materiale textile. Recircularea materialelor recuperate din d. reprezintă o sursă potențială de economii de energie, prin aceea că prin utilizarea lor se asigură un consum energetic mai mic decît pentru producția din materii prime pe care le înlocuiesc. Prin valorificarea unor d. se obțin noi surse de energie (prin arderea d. toxice cu recuperarea energiei termice, recuperarea căldurii reziduale din gaze și apele de răcire, din reziduuri menajere, nămoluri biologice excedentare, dejecții animaliere, prin digestie anaerobă cu producție de biometan și îngrășăminte etc.). Efectele deversării în mediu a deșeurilor pot fi atît de complexe și nocive, încît efortul economic este justificat nu numai pentru recuperarea acestora, ci și pentru evitarea modificării echilibrelor ecologice.

*Metodele de tratare a* d. trebuie să țină seama de următoarele deziderate:

—reducerea cantității totale de reziduuri prin analiza profundă a proceselor tehnologice industriale în sensul micșorării consumurilor specifice de materii prime, materiale, a consumurilor de apă, energie termică și electrică.

— recuperarea produselor potențial utile din d. pentru reutilizare, sau dezvoltarea fabricațiilor de subproduse;

— aplicarea celor mai economice procedee pentru tratarea reziduurilor recuperabile și nerecuperabile, toate gîndite în ideea conservării resurselor de materii prime, energie, materiale și apă și de protecție a mediului ambiant.

Alegerea în consecință a metodei de tratare a reziduurilor depinde de foarte mulți factori: cantitățile de d., natura și conținutul de produse utile; implicațiile tehnologice și economice privind recuperarea și refolosirea acestora; proprietățile d.; costurile de tratare și, nu în ultimul rînd, de efectele poluante asupra mediului ambiant. Principalele posibilități de tratare a d. constă în: colectarea d. și utilizarea ca atare în aceleași domenii de unde au provenit (d. de fier, fontă, metale neferoase, hîrtie, mase plastice, sticlă, materiale de construcții, îngrășăminte agricole etc.); piroliza d. urmată de prelucrarea gazelor și produselor lichide obținute; arderea d. în vederea recuperării energiei termice înmagazinate; tratarea fizico-chimică și/sau biologică în vederea recuperării produselor utile și a energiei; tratarea fizico-chimică și/sau biologică în vederea denocivizării reziduurilor; depozitarea organizată fără afectarea factorilor de mediu. Se prezintă în continuare, sistematizat, pe sursele din care provin, principalele recuperări în direcția valorificării și tratării deșeurilor. Ramurile industriale, care, prin marea diversitate de produse, materii prime și materiale ce le vehiculează, sau prin gradul de toxicitate a acestora, pot fi apreciate dintre cele mai poluante, sînt: ind. chimică, petrochimică și metalurgia neferoasă. Ind. chimică generează numeroase d., solide, lichide și gazoase, care urmează a fi distruse sau recuperate, funcție de natura lor și conținutul de produse utile. D. toxice cu putere calorică sînt incinerate, recuperîndu-se căldura. Combustibilii și uleiurile provenite din d. de hidrocarburi sînt recuperate prin separare și rafinare (v. *Deșeuri petroliere*). Solvenții uzați proveniți din industria lacurilor și vopselelor se pot recupera din fază lichidă prin separări de faze: extracție sau distilare, iar în fază gazoasă prin adsorbție pe diferite materiale adsorbante. D. de solvenți clorurați, care erau incinerate sau injectate în puțuri de mare adîncime, se valorifică în prezent prin procedee de separare a fracțiilor utile, iar valorificarea produșilor grei de la fabricarea solvenților clorurați au permis obținerea unor produse ca pentaclorfenol și pentaclorfenolat de sodiu, hexaclorbenzen, hexaclorbutadienă, hexacloretan. Cantitățile imense de d. de materiale plastice, provenite din fabricarea lor, și, mai ales, produsele de ambalare uzate ridică probleme importante privind regenerarea și valorificarea lor. S-a încercat obținerea de materiale plastice biodegradabile, ca o rezolvare a problemei poluării mediului. Materialele plastice

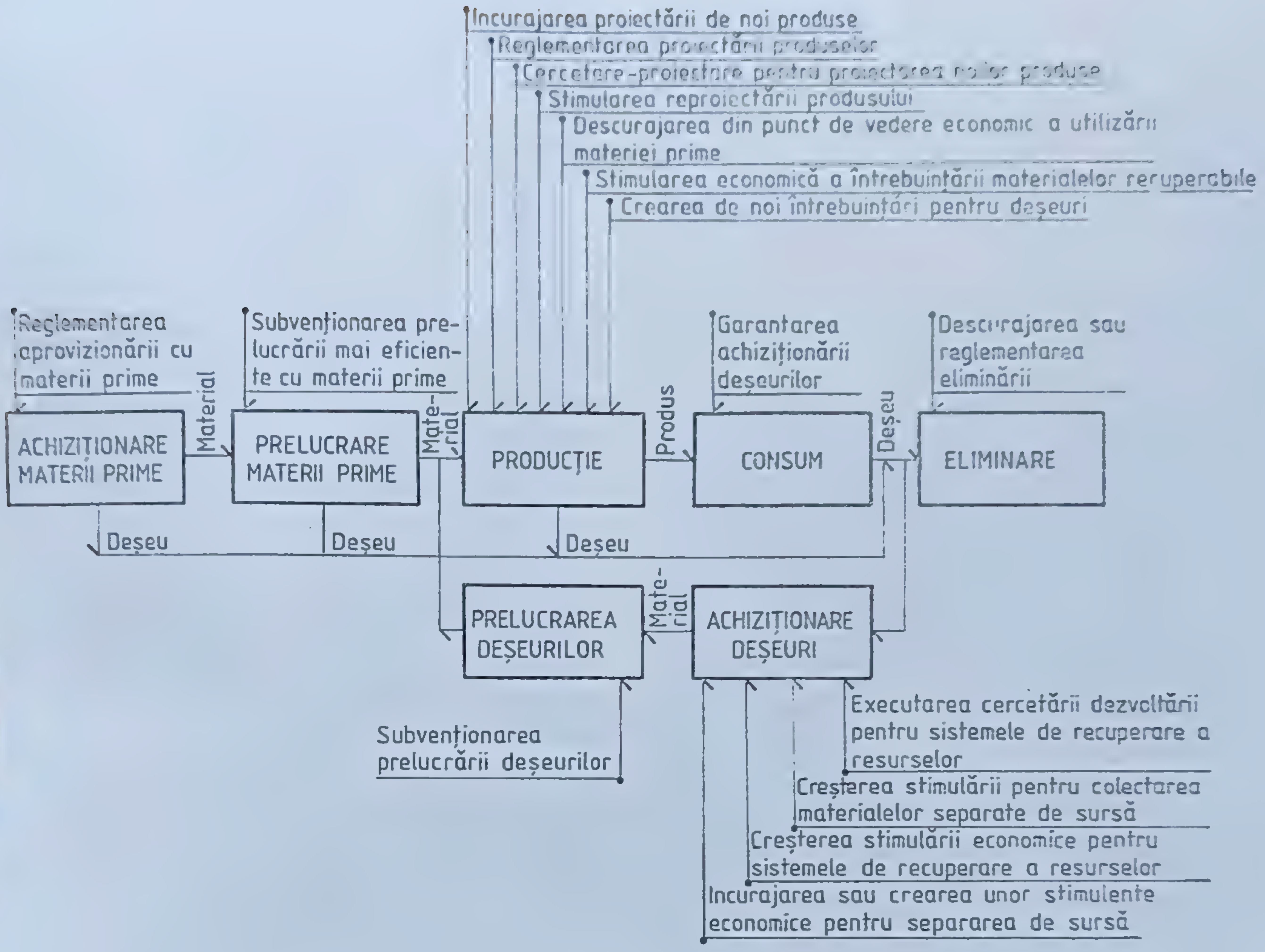

Incurajarea proiectării de noi produse
Reglementarea proiectării produselor
Cercetare-proiectare pentru proiectarea noilor produse
Stimularea reproiectării produsului
Descurajarea din punct de vedere economic a utilizării materiei prime
Stimularea economică a întrebuințării materialelor recuperabile
Crearea de noi întrebuințări pentru deșeuri
Reglementarea aprovizionării cu materii prime
Subvenționarea prelucrării mai eficiente cu materii prime
Garantarea achiziționării deșeurilor
Descurajarea sau reglementarea eliminării
ACHIZIȚIONARE MATERII PRIME
Material
PRELUCRARE MATERII PRIME
Material
PRODUCȚIE
Produs
CONSUM
Deșeu
ELIMINARE
Deșeu
Deșeu
Deșeu
PRELUCRAREA DEȘEURILOR
Material
ACHIZIȚIONARE DEȘEURI
Subvenționarea prelucrării deșeurilor
Executarea cercetării dezvoltării pentru sistemele de recuperare a resurselor
Creșterea stimulării pentru colectarea materialelor separate de sursă
Creșterea stimulării economice pentru sistemele de recuperare a resurselor
Incurajarea sau crearea unor stimulente economice pentru separarea de sursă

Fig. 1.

pentru a căror obținere se consumă 6 % din producția mondială de petrol, nu mai pot fi distruse după utilizare, ele constituind o sursă importantă de energie și materii prime. D. apărute în prelucrarea polimerilor sînt supuse unor tehnologii de reutilizare, recirculare sau regenerare. Exemple ale posibilității pentru reutilizarea **d.** de materiale plastice: spălarea și granularea **d.** de PVC pentru realizarea de compounduri cu polimeri acrilobutadienstirenici pentru realizarea de panouri ondulate, jgheaburi și burlane cu rezistență la șoc, la temperatură sub 30°C, pentru construcții; obținerea de butelii, recipienți de depozitare, și folii din material polietenă recuperată, sau alți polimeri; obținerea de obiecte utile din polimeri recuperați cu față din materiale plastice noi (jardiniere, palisade, carcase de frigidere, mașini de spălat, repere auto, capitonare vehicule) prin termoformare etc. Fabricațiile de pesticide conduc la subproduse și **d.** care, în concentrații mici (ppm), pot afecta echilibrul ecologic prin natura toxică a substanțelor chimice conținute, a căror persistență poate ajunge chiar pînă la 20 de ani pentru unele dintre ele. O serie de țări au luat măsuri severe în ceea ce privește deversarea în ape, aer, sol a produselor reziduale din fabricația pesticidelor, mergînd pînă la scoaterea din fabricație a pesticidelor clorurate cu perioade lungi de degradare și realizarea de noi pesticide cu perioadă scurtă de acțiune. Pentru depozitarea **d.** de pesticide se alocă anual 1 100 milioane de containere din materiale plastice, metalice, din sticlă sau hîrtie. Dacă un tratament chimic în scopul recuperării pesticidelor din **d.** (în special din ape reziduale) apare încă oneros, tratamentele fizice (incinerarea, injecția în sol) și biologice ale reziduurilor sînt cele mai abordate, avînd o eficiență maximă, pentru depoluări și pentru costul operației. Altă ramură a ind. chimice, cu grad mare de poluare, o constituie ind. chimică anorganică. Și în acest caz, atenția specialiștilor este îndreptată nu atît spre distrugerea **d.** poluante, cît spre recuperarea produșilor utili, materii prime și materiale ce se pot reintroduce în procesele tehnologice de bază, contribuind la reducerea consumurilor specifice. De exemplu, la fabricile pentru obținerea de amoniac, se recuperează hidrogenul ce se utilizează în diverse reduceri chimice și pentru separarea gazelor rare, argon și heliu. La producția de alumină-bauxită, prin procedeul obișnuit rezultă **d.** cunoscute sub numele de nămoluri roșii. Procedeele noi ce se aplică permit recuperarea unor impurități sub formă de cloruri și oxizi metalici. Nămolurile roșii sînt valorificate prin amestecare cu resturi de sticlă mărunțită și lianți, care, prin calcinare, dau materiale fonoizolante cu calități foarte bune în construcții. O cantitate importantă de **d.** sînt deversate cu apele reziduale, purtătoare a unor cantități importante de materii prime și/sau produse de reacție, și care sînt factori principali de poluare. Tehnologiile de epurare a apelor reziduale în vederea denocivizării lor sînt foarte diverse, avînd la bază proprietățile fizico-chimice ale principalilor poluanți, conținutul lor în apă, implicațiile tehnologice și economice de recuperare sau distrugere, în toate situațiile, primordial fiind rezultatul impactului cu mediu. Ind. materialelor feroase și neferoase, și nu numai acestea, sînt mari producătoare de **d.** metalice. Dacă recuperarea fierului este net avantajoasă din punct de vedere economic și este practicată în proporție tot mai mare, recuperarea materialelor neferoase este o problemă de mare actualitate, ca urmare a creșterii necesarului de metale, concomitent cu scăderea resurselor și creșterii prețului acestora. S-au constituit instalații speciale de valorificare a reziduurilor metalice, prin retopire și prin precipitare și extracție din ape. Unele **d.** din fier creează probleme în recuperare, iar producătorii de oțeluri evită să le folosească, din cauza conținutului în aluminiu, ceea ce prejudiciază calitatea oțelului. Se practică mărunțirea acestor **d.** prin criogenie și separarea magnetică sau pneumatică. Un metal, prezent în **d.** industriale și menajere, este aluminiul. În S.U.A., în 1984 s-a economisit 95 % din costul energiei electrice necesare producerii primare a aluminiului, numai prin recuperarea și refolosirea ambalajelor din acest metal (cutii). **D.** de aluminiu sînt topite în cuptoare rotative, procedeu ce permite, în final, obținerea aluminiului liber de impurități. Plumbul din **d.** provenite de la bateriile de acumulatoare, uzate, se recuperează în cuptoare rotative, cînd se separă de oxizi și sulfați. În cuptoare se introduc materiale reducătoare, care reduc sulfații la sulfuri și apoi la plumb. Cuprul din **d.** industriale și, mai ales, din ind. electronică și electrotehnică este obținut în cuptoare rotative înclinate, urmînd același proces tehnologic de prelucrare a minereului, sau prin tratare cu acizi, urmată de o depunere electrolitică. Răspunzătoare de pierderile și, respectiv, de poluarea cu metale sînt și apele reziduale provenite din procesele de prelucrarea metalelor și sărurilor acestora, precum și din catalizatorii uzați din industria chimică și petrochimică. Metodele cele mai utilizate în scopul depoluării apelor reziduale cu conținut de metale cu recuperarea acestora sînt: precipitarea; reducerea electrochimică; reținerea pe schimbători de ioni; extracția selectivă etc. Aceste metode se aplică în funcție de condițiile impuse pentru calitatea metalului și de gradul de epurare a apei, de calitatea de ape uzate, de implicațiile tehnico-economice, precum și din considerente ecologice. Ind. siderurgică, metalurgică, energetică și extractivă sînt și ele producătoare de **d.** poluante, în principal zguri, surse rentabile de materii prime, pentru diverse utilizări. Astfel, zgura granulată și zgura poroasă se utilizează ca material izolant, zgura metalurgică și cea de la termocentrale sînt folosite la producerea cimentului și a altor materiale pentru construcții. Ind. textilă, a pielăriei și blănurilor, prin **d.** care, în mod inevitabil, le produce, poluează mediul ambiant și reprezintă o sursă de pierderi de materii prime și materiale sub formă de **d.** **D.** textile sînt colectate, sortate și repartizate în raport cu calitatea lor, pentru a fi refolosite sau revalorificate; amestecul de sorturi de fibre celulozice din cele mai diferite, de calitate inferioară, se livrează industriei de cartoane; **d.** de textile cu posibilități reduse de destrămare sînt utilizate în ind. construcțiilor de mașini grele și pe șantierele de construcții navale; **d.** de mătase și bumbac, precum și **d.** provenite de la fabricile textile se reutilizează în ind. tapițeriei, precum și la fabricarea materialelor de polizat; **d.** din procesele de fabricații sînt colectate și reintroduse în tehnologia de bază. **D.** de hîrtie, lemn și sticlă din industriile corespunzătoare trebuie recuperate, cu atît mai mult cu cît materiile prime sînt scumpe și necesită pentru prelucrare consumuri mari de energie. Se cunoaște că materia primă pentru ind. hîrtiei este lemnul, produs deficitar, cu atît mai mult cu cît copacii cresc greu, iar fenomenul despăduririi planetei este un prejudiciu de mare importanță pentru mediul înconjurător. La nivelul anului 1984, s-au colectat 350 mii t de **d.** de hîrtie și cartoane echivalînd cu 1,5 milioane m$^3$ lemn. Pentru tratarea maculaturii de diferite tipuri, s-au elaborat o serie de procedee de defibrare și de curățire. Pentru defibrarea maculaturii hidrofuge se utilizează procedee mecanice, termochimice și termice, iar pentru tratarea maculaturii acoperite cu materiale plastice, se aplică metode de extracție cu solvenți și metode hidrodinamice. **D.** de lemn își găsesc întrebuințări din cele mai diverse, pornind de la obținerea proteinelor folosite în alimentația animalelor, pînă la confecționarea plăcilor aglomerate din materiale lemnoase, impregnate cu rășini sintetice etc. **D.** de sticlă se recuperează și se reutilizează la scară industrială, pentru fabricarea ambalajelor sau pentru vată de sticlă. Biomasa vegetală din procesele de fermentare sau activitate bacteriană se utilizează direct în alimentația animalelor, sau prin digestie anaerobă se valorifică la biometan și îngrășăminte naturale. Din activitatea socială a unei comunități se obțin așa-numitele **d.** menajere, cu o alcătuire heterogenă de la fier vechi, hîrtie, sticle, textile, pînă la resturi alimentare și alte reziduuri organice. După sortarea preliminară, prin care se recuperează materialele ce se reintroduc în ramurile industriale corespunzătoare, restul **d.** se incinerează, recuperîndu-se căldura, sau se supun unei fermentații anaerobe în scopul denocivizării și obținerii debiometan și îngrășăminte. Producția anuală mondială de biomasă este evaluată a fi de ordinul a 132—145 miliarde t sau echivalentul a 76—82 miliarde t cărbune se includ în aceste resurse: pădurile, reziduurile de biomasă agricolă vegetală și animală, plantele marine, nămolurile din stațiile de epurare biologică, alte categorii de biomasă reziduală din diverse procese de fermentație, **d.** organice urbane etc. Parte din această biomasă se folosește ca îngrășămînt natural, iar din ce în ce mai stringent, în prezent se pune problema biomasei ca sursă potențială importantă de energie și îngrășăminte, chiar în condițiile unor greutăți legate mai ales de colectare și transport. Dejecțiile animaliere din complexele de creștere și îngrășare a animalelor reprezintă poluanții complecși de mare pondere pentru aer, apă și sol. Aceste **d.** pot fi valorificate prin digestie anaerobă la biometan și îngrășăminte naturale, protejînd mediul, mai ales, de o infestare bacteriană patogenă cu transmiterea de boli. Resturile de animale din procesele de creștere și sacrificare reprezintă materii prime de mare valoare pentru prelucrarea de supe proteice sau făină de carne etc. Datorită unei cerințe tot mai accentuate de proteine pe plan mondial, cercetătorii din diferite țări s-au preocupat de recuperarea proteinelor din **d.** și reziduuri rezultate din ind. alimentară. Procedeele se bazează pe utilizarea unor materiale foarte eficiente prin colectarea și absorbția moleculelor proteice din reziduuri lichide, ceea ce permit recuperarea, de exemplu cca 70 % din proteinele existente în lichidele provenite de la prelucrarea cerealelor, cca 80 % din proteinele denaturate din zer. Alte procedee se bazează pe metode microbiologice, utilizînd fungii superiori din grupa *Basidiomicete*, drojdii din grupa *Saccharomices Fragilis*. În mai multe țări se recuperează o cantitate importantă de proteine de origine animală din resturi animaliere, prin tratarea într-un separator tip Paoli, din care se obține o pastă fină de carne.

În această enumerare, dar nu în ultimul rînd, trebuie menționate și aspectele legate de tratarea deșeurilor radioactive datorită activității lor înalte de lungă durată și implicit pericolului deosebit pe care-l prezintă pentru biosferă. V. *Deșeuri radioactive.*

Indiferent de natura **d.**, atît pe plan mondial, cît și pe plan național, orientările actuale vizează:

— reproiectarea tehnologiilor de recuperarea **d.** cu consecință directă asupra reducerii cu 20—25 % a consumurilor specifice. Ramurile vizate fiind: chimia, petrochimia, metalurgia, materiale de construcții, industria extractivă, termoenergetică, ind. alimentară și de creștere a animalelor;
— promovarea acelor tehnologii care asigură reducerea pierderilor de materii prime și energie etc.;

— creșterea gradului de recirculare a materialelor refolosibile, condiție a sporirii eficienței economice;

— evidențierea și valorificarea căldurilor reziduale din procesele industriale, în special, din ind. chimică, petrochimică, siderurgică și de prelucrarea metalelor și materialelor de construcții;

- rolul predominant al institutelor de cercetări și proiectări pentru găsirea de soluții eficiente de recirculare și recuperare a materialelor și a surselor de energie;
- necesitatea creării unei baze tehnice și materiale solide pentru aplicarea soluțiilor tehnice de valorificare și denocivizare a d.;
- reconsiderarea relației d.-mediu ambiant astfel că în condițiile actuale în care poluarea apare ca o consecință firească a dezvoltării tehnologice, efectele asupra echilibrului ecologic să nu scape de sub controlul uman.

*Bibl.:* Guther, F., Gunther, J. D., *Rezidue Reviews*, in *Rezidue of Pesticides and of their contaminats in the total environment*, 1971—1982; *Revista economică*, colecția 1981—1986; *Progrese în valorificarea deșeurilor*, INID, Culegere documentară tematică, 1981—1984; Prodea, V., *Povestea celor 3 R*, Ed. Albatros, București, 1985.

**DEȘEURI PETROLIERE**, partea, respectiv fracția dintr-o materie primă sau material, care rămîne în cursul procesului de fabricare a produselor finite sau semifinite și care nu mai poate fi folosită (valorificată) prin aceeași tehnologie aplicată materiei prime. Ca deșeu poate fi considerat și restul sau reziduul susceptibil de a fi valorificat ulterior, uneori putînd avea o valoare foarte mare. Deșeul poate fi folosit fie sub forma în care a rezultat, fie prin transformarea, respectiv prelucrarea sa ulterioară pentru recuperarea unui produs mai valoros (costisitor). Ca **d.p.** sînt considerate extractele aromatice de la rafinarea uleiurilor și a unor combustibili, gudroanele acide de la rafinarea cu acid sulfuric a diferitelor produse, leșiile naftenice, crezilice (v. *Crezilici, acizi* ~) și mercaptanice din operații de neutralizare, pămînturile decolorante uzate. În afară de cocsul (fibros) necesar pentru confecționarea electrozilor pentru cuptoarele electrice cu arc din industria oțelurilor și de cocsul pentru siderurgia aluminiului, cocsul obișnuit, care rezultă în procesele de decarbonizare a fracțiilor grele și a reziduurilor petroliere poate fi considerat ca un deșeu, avînd în vedere consumul mare de energie necesar la producerea sa și posibilitățile limitate de valorificare superioară (v. *Cocsarea*).

**Extracte aromatice.** Cele mai importante ca volum și ca diversitate provin de la fabricarea uleiurilor. Urmează extractele de la tratarea motorinelor de la distilarea țițeiului și de la cracarea catalitică, ultimele constituind un produs finit special, materie primă superioară pentru obținerea negrului de fum, destinat fabricării anvelopelor. În afară de hidrocarburile aromatice, în extracte se concentrează rășinile și diferiții compuși cu sulf, oxigen și azot din materia primă. Extractele provenite din uleiuri distilă începînd de la cca 350°C pînă la 550° C și chiar la temperaturi mai ridicate. Conținutul lor de hidrocarburi aromatice poate ajunge pînă la 90%. În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile unor extracte aromatice rezultate din fracții provenite din țițeiuri românești. Extractele din motorina de la cracarea catalitică reprezintă de fapt produse finite fabricate în mod special. Condiția pe care trebuie să o îndeplinească o materie primă adecvată este raportul atomic H/C, a cărui valoare trebuie să fie sub 1,35. Din tabelul 1 reiese că unele extracte din uleiuri sînt asemănătoare cu cele din motorinele de la

*Tabelul 1*

**Caracteristicile unor extracte aromatice de la tratarea cu furfurol, folosite ca materii prime pentru negru de fum și pentru cauciuc**

| Caracteristici | Motorine de la cracarea catalitică | | Uleiuri parafinoase | | | Fracții neparafinoase din țiței $A_3$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | Mediu | Greu | Rezidual | Motorină de vid | Ulei de fuse | Ulei cu 60 cSt la 50°C |
| Densitatea, $d_4^{20}$ | 1,0151 | 0,9811 | 1,0116 | 1,0167 | 0,9883 | 0,9743 | 0,9995 | 1,014 |
| Hidrocarburi aromatice, % vol. | 78,6 | 74,2 | 81,2 | 89,7 | — | 80,7 | 81,0 | 82,6 |
| Raport atomic H/C | 1,22 | 1,30 | 1,36 | 1,38 | 1,50 | 1,39 | 1,34 | 1,34 |
| Indicele de refracție, $n_D^{20}$ | 1,6040 | 1,5740 | 1,5817 | 1,5871 | 1,5582 | 1,5400 | 1,5754 | 1,5848 |
| Cifra de cocs, % | 2,91 | 1,3 | 1,5 | 4,0 | 7,6 | 1,70 | 0,1 | 2,5 |
| Cenușă, % | 0,093 | 0,07 | 0,006 | 0,003 | 0,013 | 0,07 | 0,004 | — |
| Sulf, % | 0,47 | 0,43 | 0,49 | 0,54 | — | 0,55 | 0,97 | 0,75 |
| Masa moleculară | 240 | 241 | 233 | 368 | 478 | 258 | 267 | 325 |
| Viscozitatea la 50°C, cSt | 20,9 | 10,26 | 417 | 1689 | 3486 | 17,2 | 16,1 | — |
| Viscozitatea la 100°C, cSt | 4,21 | 3,02 | 19,15 | 41,2 | 87,4 | 3,92 | — | 17,3 |
| Asfalt tare, % | 0,77 | 0,46 | 0,5 | — | 0,7 | 1,00 | — | — |
| Factorul de caracterizare | 10,35 | 10,4 | 10,7 | 10,9 | — | 10,75 | — | — |
| Indicele de corelație | 98,9 | 84,7 | 92,6 | 91,2 | — | 79,7 | — | — |
| Distilare STAS: | | | | | | | | |
| punct inițial, °C | 299 | 280 | 370 | 340 | 368 | 289 | 335 | 410 |
| 10% distilă la, °C | 330 | 321 | 401 | 413 | 435 | 332 | — | — |
| 50% distilă la, °C | 384 | 370 | 443 | 478 | 545 | 387 | 380 | 477 |
| 90% distilă la, °C | 481 | 427 | 500 | 539 | 625 | 452 | — | — |
| punct final, °C | 525 | 400 | 520 | 560 | — | 511 | 430 | 550 |
| Punctul de anilină, °C | 23,8 | 38,6 | — | — | — | | — | — |
| Punctul de congelare, °C | 17 | 4 | — | — | — | 19 | — | — |
| Punctul de inflamabilitate, °C | 168 | 153 | — | — | — | 166 | — | — |
| Cifra de brom, % | — | 17,2 | — | — | 21,2 | 25,8 | — | — |
| Analiza structurală: | | | | | | | | |
| $C_A$% | 44,5 | 53,1 | 40,5 | 47,4 | — | 33,8 | 61,0 | 53,0 |
| $R_T$ | 3,01 | 2,59 | 3,06 | 4,32 | — | 3,11 | 3,14 | 3,34 |
| $R_A$ | 1,45 | 1,9 | 2,34 | 2,69 | — | 1,19 | 2,41 | 2,10 |
| $A(= R_T \times \% C_A)$ | 134 | 137 | 181 | 204 | — | 105 | 192 | 177 |

cracarea catalitică. Rafinatele din aceste motorine au indicele Diesel mai ridicat decît 70. Pe lîngă utilizarea lor în combustibilii pentru focare și în bitum, extractele din fracțiile de ulei pot servi ca diluant al uleiului de in, în proporții pînă la 15—20%, fără efecte dăunătoare asupra calității produsului. Extractele favorizează dispersia pigmenților și ameliorează luciul vopselei. Ele pot înlocui uleiul de in la prepararea cernelurilor (pentru imprimerie), linoleumului, pînzei impermeabile etc. Se mai pot folosi, de asemenea, în locul uleiului de in și a altor uleiuri pentru acoperirile cu rășini fenolice sau alchidice. Extractele aromatice pot înlocui în proporție de 30% uleiul de in în chituri cu rezultate satisfăcătoare. Uleiul de in poate fi înlocuit și cu 30—40% extracte în formele pentru turnătorie. O proporție mai mare micșorează rezistența formelor, probabil prin distilarea extractului în cursul coacerii, ceea ce are ca efect o friabilitate mărită. Numeroase întrebuințări se datoresc conținutului mare de hidrocarburi aromatice, care conferă extractelor efecte dizolvante, plastifiante etc. Este de remarcat aplicația ca plastifiant pentru bitumul folosit pentru protecția conductelor îngropate, la lucrările care se execută în anotimpurile reci. Ind. cauciucului utilizează extractele de la fabricarea uleiurilor în proporții pînă la 25%, și chiar mai mari, la polimerizarea cauciucului butadien-stiren. Fracțiile respective distilă la temperaturi cuprinse între 430 și 510°C, au factorul de caracterizare cuprins între 10,5 și 11,6, indicele de viscozitate sub 0, cifra de brom de 6—30 și densitatea pînă la cca 1,05. Sînt preferate produsele lipsite de parafină. Prin efectul lor dispersant asupra negrului de fum, extractele ușurează mult încorporarea acestuia în cauciuc. Această întrebuințare este deosebit de importantă pentru cauciucul sintetic, care se prelucrează mai greu decît cel natural. În afară de acțiunea lor emolientă și plastifiantă, extractele micșorează tendința la lipire a cauciucurilor sintetice de tipul neoprenului. Extractele aromatice au o stabilitate termică foarte bună și de aceea sînt folosite cu succes ca uleiuri de încălzire. Din cauza stabilității lor reduse la oxidare, ele trebuie însă utilizate în sisteme închise.

**Gudroane acide.** Procedeele moderne de rafinare a produselor petroliere prin hidrogenare catalitică nu au putut înlocui complet rafinarea clasică cu acid sulfuric concentrat sau cu oleum. De aceea, problema gudroanelor acide, care constituie cel mai supărător deșeu, nu a găsit încă o rezolvare convenabilă. Conținutul de acid sulfuric liber al gudroanelor acide variază în limite foarte largi, în funcție, mai ales, de viscozitatea produsului petrolier: de la cca 15—20% în gudroanele de la rafinarea uleiurilor viscoase (reziduale) pînă la cca 50% în gudroanele de la fracțiile de benzină și de petrol lampant. În gudroanele de la rafinarea finală (cu oleum) a uleiurilor albe (medicinale, cosmetice) conținutul de acid sulfuric poate depăși 70%, iar în acidul uzat de la alchilare ajunge aproape de 90%. Conținutul de apă variază de la 3 pînă la cca 10%, aceasta diluînd acidul sulfuric în mod corespunzător. Gudroanele de la rafinarea fracțiilor ușoare și cele de la rafinarea finală cu oleum a uleiurilor albe sînt fluide, pe cînd cele provenite de la uleiurile lubrifiante sînt viscoase și suferă transformări la temperatura normală (oxidare, polimerizare etc.), putînd conduce la solidificare. De-a lungul celor peste 100 de ani de cînd au apărut în prelucrarea țițeiului, gudroanele acide au făcut obiectul unui număr considerabil de mare de cercetări și publicații, dar metodele și procedeele propuse pentru valorificarea lor au avut în general succese puține de durată relativ scurtă. Situația se datorește și evoluției tehnologiei de rafinare, prin modificarea, respectiv suprimarea unor operații de tratare acidă, în vederea reducerii producerii acestor deșeuri. În stare proaspătă gudroanele pot fi oarecum fluidificate prin amestec cu unele fracții (extracte aromatice, acizi naftenici de la neutralizarea uleiurilor tratate cu acid sulfuric etc.) pentru a servi drept combustibil. Pe lîngă că aceste amestecuri nu sînt destul de omogene, ele pot produce coroziuni puternice echipamentului pentru ardere (pompe, injectoare etc.). O altă întrebuințare este descompunerea lor termică, pentru recuperarea acidului sub formă de dioxid de sulf și transformarea acestuia în acid sulfuric. Un procedeu s-a aplicat și în România, dar numai cu gudroanele de la rafinarea petrolului lampant, în vederea folosirii dioxidului de sulf pentru extracția toluenului din fracția corespunzătoare de benzină. Hidroliza prin tratarea gudroanelor cu apă la cald pentru separarea acidului sulfuric și concentrarea acestuia în tăvi de plumb s-a practicat mulți ani în trecut (în România), dar cu rezultate nesatisfăcătoare. Extractul apos acid conține încă o proporție relativ mare de substanță organică, iar aceasta reduce acidul la dioxid de sulf. Numeroase propuneri de valorificare se referă la tratarea gudroanelor cu săruri minerale, de exemplu sulfat de sodiu, pentru obținere de bisulfat etc. Distrugerea gudroanelor în cuptoare deschise lasă un „cocs" acid și degajă mult fum, puternic poluant, cu inconvenientele respective pentru personalul manipulant și utilajele folosite. Acizii alchilarilsulfonici petrolieri rezultă ca produs secundar la prelucrarea gudroanelor acide derivate din operații de rafinare, mai ales, cu oleum, la fabricarea uleiurilor albe. În loc de produs secundar, acizii sulfonici constituie adesea obiectul unor fabricații speciale, deoarece cantitățile recuperate la fabricarea uleiurilor albe sînt limitate, iar calitatea acizilor respectivi nu este destul de uniformă. În reacțiile de sulfonare, oxidare, polimerizare etc., care au loc la rafinarea cu acid sulfuric și cu oleum, se formează o serie de acizi sulfonici solubili. Pe baza solubilității sărurilor de calciu se deosebesc patru tipuri de acizi sulfonici. Dintre aceștia numai acizii monosulfonici solubili în ulei prezintă proprietăți tensioactive pronunțate. Aceștia se extrag din leșiile de la neutralizarea cu hidroxid de sodiu alcoolic a uleiurilor albe. Compoziția și proprietățile acizilor sulfonici sînt funcție de natura fracțiilor petroliere supuse tratării și de condițiile în care aceasta a fost efectuată. De aceea, există o varietate mare de astfel de acizi, din care prezintă importanță cei obținuți la sulfonarea unor motorine sau extracte aromatice, precum și cei proveniți de la rafinarea cu oleum a unor distilate de ulei, în vederea fabricării uleiurilor albe. La sulfonarea motorinelor și a unor extracte aromatice (ulei de fuse) din țițeiuri neparafinoase românești rezultă acizi monosulfonici (solubili în ulei) cu proprietăți tensioactive pronunțate. Sulfonarea se execută în mai multe operații succesive, urmate fiecare de extracția acizilor formați prin tratarea motorinei cu oleum, anhidridă sulfurică sau acid sulfuric concentrat, la cca 90°C. Pentru obținerea unor randamente mai mari de acizi sulfonici, sulfonarea se face în prezență de aproximativ 10% acizi naftenici față de motorină. Din cauza numeroaselor lor întrebuințări acizii sulfonici se produc în prezent prin diferite metode de sulfonare a unor fracții de ulei selecționate și tratate în mod special. Se folosesc în acest scop uleiuri distilate cu mase moleculare cuprinse între 450 și 550 și uneori uleiuri chiar mai grele. Prin tratarea unor gudroane cu amoniac rezultă sulfat de amoniu (îngrășămînt pentru sol) și sulfonații corespunzători (agenți tensioactivi). Unele gudroane se pretează la obținerea cărbunelui activ. Pentru a evita formarea unei proporții prea mari de gudroane, fără utilitate, din ulei se elimină hidrocarburile aromatice policiclice și componentele mai reactive prin extracție cu solvenți selectivi sau prin tratare cu acid sulfuric. Pe lîngă oleum, folosit tot mai puțin, sulfonarea se face cu anhidridă sulfurică (gazoasă sau lichidă, stabilizată). Sulfonarea este îmbunătățită prin adaosuri de substanțe promotoare (dioxid de sulf, oxigen, oxizi de azot, nitroparafine). Randamentul de sulfonați de sodiu la rafinarea uleiurilor albe în două cicluri de tratare poate ajunge la 40% asupra uleiurilor puțin viscoase și la 15% asupra uleiurilor medicinale. Cea mai mare parte din sulfonații proveniți din uleiurile medicinale rezultă din leșia de la primul ciclu. Masa moleculară a acizilor sulfonici este de 420 în cazul celor de la rafinarea uleiurilor uşoare şi de 500 de la uleiurile medicinale. Impuritatea principală din sulfonaţii de sodiu recuperaţi din leşia uzată de la neutralizarea uleiurilor albe este sulfatul de sodiu. La sulfonaţii proveniţi din uleiurile puţin viscoase, aciditatea anorganică se reduce mult prin suflare cu aer şi decantarea uleiului acid, astfel încît în sulfonaţii cu un conţinut de cca 50% săpun nu mai rămîne decît 2—3% sulfat de sodiu. Sulfonaţii din uleiurile medicinale conţin însă pînă la 8—10% sulfat de sodiu. Prin diluare cu alcool, sulfatul de sodiu precipită şi poate fi eliminat prin filtrare. Acizii sulfonici pot fi extraşi ca atare din uleiul tratat cu oleum sau sub formă de sulfonaţi de calciu, după neutralizare cu hidroxidul corespunzător. De exemplu, sulfonatul de calciu neutru cu concentraţia de 40% în ulei (masă moleculară 500) este dizolvat într-un volum de benzină (80...107°C), apoi agitat cu un volum de dimetilsulfoxid. După decantare, se elimină solventul din cele două straturi prin stripare cu dioxid de carbon. Se obţine din stratul superior 55% ulei de culoare galbenă-deschisă, iar din cel inferior rezultă sulfonatul de calciu cu o concentraţie de 70%. Dimetilsulfoxidul poate servi, de asemenea, pentru extracţia acizilor sulfonici direct din uleiul acid (diluat cu un volum de benzină aromatică). Acizii sulfonici insolubili în ulei, dar solubili în apă (acizi verzi) se găsesc în unele gudroane din care se recuperează numai în cazuri rare. Sulfonaţii corespunzători posedă bune proprietăţi umectante şi detergente. Săpunurile acizilor sulfonici solubili în apă („mahogany"), cu masă moleculară de cca 400, sînt folosite ca emulgatori pentru diferite scopuri, în ind. textilă, în horticultură, în ind. pielăriei. Uleiurile emulsionabile pe bază de sulfonaţi formează emulsii mai stabile cu apa de duritate mare şi în contact cu medii acide sau alcaline. Săpunurile acizilor sulfonici cu masă moleculară mare (cca 500) stau la baza multor produse antirugină. Aceste săpunuri constituie elementul principal din fluidele deshidratate, deoarece sulfonaţii cu masă moleculară mare le conferă proprietatea de a deplasa apa de pe suprafeţele metalice, ceea ce evită formarea ruginii sub stratul de ulei. Sulfonaţii de bariu şi de calciu cu masă moleculară mare, solubili în ulei, precum şi sulfonaţii bazici corespunzători, sînt folosiţi pe scară mare ca aditivi detergenţi-dispersanţi în uleiurile de motoare. Mai sînt de menţionat acizii sulfonici din petrol (contact Petrov), care rezultă (în U.R.S.S.) prin sulfonare cu oleum sau cu anhidridă sulfurică. Acizii sulfonici se extrag cu apă, iar extractul se concentrează prin încălzire după decantarea nesaponificabilelor. În produs rămîne încă acid sulfuric. Produsul se foloseşte ca agent tensioactiv şi pentru scindarea grăsimilor (v. *Sulfonici, acizi~*).

**Leşii naftenice, mercaptanice.** La neutralizarea cu hidroxid de sodiu a fracţiilor de benzină, petrol lampant, motorină de la distilarea atmosferică a ţiţeiului, rezultă leşii din care se obţin cu uşurinţă acizii naftenici corespunzători. Acizii naftenici se găsesc în proporţii apreciabile în unele ţiţeiuri din Uniunea Sovietică, România, S.U.A. (California), Venezuela etc. În unele ţiţeiuri, proporţia lor poate ajunge pînă la 2%. În ţiţeiurile româneşti s-au găsit (1952) conţinuturile de acizi naftenici prezentate în tabelul 2.

*Tabelul 2*

| Tipul ţiţeiului | Acizi naftenici în distilatele | | | |
|---|---|---|---|---|
| | atmosferice<br>% | de vid<br>% | Total<br>% | în fracţiile însumate de petrol şi motorină<br>% |
| Neparafinos $A_1$ | 0,66 | 0,92 | 1,58 | 2,028 |
| Neparafinos $A_2$ | 0,38 | 0,73 | 1,11 | 1,703 |
| Semiparafinos | 0,29 | — | 0,20 | 1,010 |
| Parafinos | 0,037 | — | 0,037 | 0,145 |

La extracţia cu soluţia de hidroxid de sodiu, cu creşterea masei moleculare are loc hidroliza naftenaţilor, care devin deci mai solubili în produsul petrolier, îngreunînd separarea leşiei naftenice (emulsionare). Acest inconvenient se poate oarecum combate prin folosirea de soluţii neutralizante mai diluate sau prin adausul unei mici proporţii de acizi naftenici cu masă moleculară mai mică în soluţia de hidroxid de sodiu. Din leşia de naftenaţi, acizii naftenici se eliberează prin tratare cu acid sulfuric. Dacă neutralizarea fracţiilor distilate se face după rafinarea cu acid sulfuric, leşiile mai conţin şi o mică proporţie de sulfonaţi de sodiu. Odată cu acizii naftenici se extrag şi alte substanţe cu caracter acid conţinute în distilate (fenoli, compuşi cu sulf etc.). Pentru eliminarea nesaponificabilelor, leşiile se încălzesc într-un cuptor tubular la cca 335°C şi sînt destinse apoi într-o coloană unde se produce evaporarea apei, a hidrocarburilor, a unor compuşi nedoriţi (fenoli etc.). Săpunul anhidru de la baza coloanei se diluează cu apă, iar din soluţie se eliberează acizii naftenici prin tratare cu acid sulfuric. La distilarea sub presiune scăzută a acizilor naftenici, proveniţi din amestecul leşiilor de la neutralizarea uleiurilor neparafinoase şi a unor motorine din ţiţeiuri româneşti, s-au obţinut fracţii cu aciditatea cuprinsă între 190 şi 215 mg KOH/g cu conţinut de nesaponificabile cuprins între 1,5 şi 3%. Cea mai importantă întrebuinţare a acizilor naftenici este sub formă de săpunuri de plumb, cobalt, mangan, zinc, ca sicativi pentru vopsele. Naftenaţii de cupru şi zinc servesc ca fungicide şi insecticide. Săpunurile de staniu şi stibiu au acţiune antioxidantă şi contra formării gumelor în uleiul de ricin. Naftenatul de aluminiu intră în compoziţia unor cauciucuri şi a unor lacuri. Naftenaţii de mangan, plumb şi cobalt sînt folosiţi drept catalizatori de oxidare, iar cei de calciu, plub şi crom servesc ca activatori la vulcanizarea cauciucului. Utilizarea acizilor naftenici cu masă moleculară mare (peste 300) a început să se extindă sub formă de derivaţi organici (esteri, amine, amide, cetone), ca plastifianţi, emolienţi, agenţi de flotaţie, dispersanţi, inhibitori de coroziune, substanţe tensioactive, fungicide etc. Din leşiile uzate rezultate la neutralizarea cu hidroxid de sodiu a unor benzine de cracare se pot recupera metil- şi etil-mercaptanul, precum şi într-o măsură mică propilmercaptanul. Conversia în mercaptide scade brusc cu creşterea masei moleculare a mercaptanilor, metilmercaptanul avînd un coeficient relativ de distribuţie de 213 faţă de 80 a etil-mercaptanului şi numai de 10,7 a *n*-propil-mercaptanului (punctele de fierbere cresc cu masa moleculară de la +3°C, la +37°C, respectiv + 67°C). Operaţia de recuperare se face într-o instalaţie cu mai multe trepte de amestecare-decantare, două trepte fiind de obicei suficiente. Eficacitatea extracţiei scade repede pe măsura acumulării mercaptanilor în agentul de tratare astfel încît este avantajos să se regenereze soluţia acestuia după ce numai 5—30% din hidroxidul de sodiu s-a transformat în mercaptidă. Operaţia se execută în flux continuu prin stripare cu abur într-o coloană cu talere. Mercaptanii care ies pe la vîrful coloanei sînt condensaţi şi recuperaţi, putînd servi pentru odorizarea gazelor combustibile sau ca materie primă în ind. chimică. Există diferite alte procedee de extracţie a mercaptanilor din benzine (cu naftenaţi, crezolaţi de sodiu etc.) care se mai aplică încă în unele cazuri rare. Procedeele actuale de neutralizare a mercaptanilor se bazează pe oxidarea lor cu aer, cu ajutorul inhibitorilor, care îi transformă în disulfuri necorozive, care rămîn în benzină sau sînt eliminate (v. *Dedorizare*).

**Pămînturi decolorante uzate.** Masa uleioasă reţinută de agentul decolorant folosit încă pentru rafinarea finală a multor uleiuri (cu întrebuinţări speciale) se recuperează chiar în filtrele respective, prin extracţie cu benzină. Recuperarea se poate face, de asemenea, prin tratarea pămîntului uzat cu apă sau cu o soluţie slab alcalină la fierbere (carbonat sau hidroxid de sodiu, amoniac), care deplasează masa uleioasă de pe particulele de pămînt. Uleiul astfel recuperat este de culoare închisă, greu de rafinat, datorită substanţelor răşinoase-asfaltoase reţinute de pămînt. Regenerarea pămîntului provenit din operaţia de rafinare prin procedeul de percolare se face, de obicei, prin calcinare în cuptoare rotative sau cu mai multe etaje. În cazul rafinării prin procedeul contactării, regenerarea pămîntului uzat nu mai este posibilă prin calcinare, deoarece pămîntul îşi pierde complet activitatea. Regenerarea acestui pămînt prin extracţie cu diferiţi solvenţi este o operaţie nerentabilă prin metodele cunoscute.

*Bibl.*: Kalichevsky, V. A., Kobe, K. A., *Petroleum Refining with Chemicals*, Elsevier, New York, 1956; * * * *Manual on Disposal of Refinery Wastes*, API, vol. III, Chemical Wastes, 3rd Ed., 1958; Costeanu, V., *Prelucrarea deşeurilor*, în *Curs de perfecţionare a inginerilor din industria petrolului*, vol. II, Coordonator G. A. Rădulescu, ASIT, Filiala Ploieşti, 1962; Rădulescu, G. A., ş.a., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970; Rădulescu, G. A., *Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1974.

**DEŞEURI RADIOACTIVE**, totalitatea materialelor, obiectelor, instrumentelor, îmbrăcămintei (de protecţie sau de alt gen), lichidelor şi gazelor contaminate radioactiv care nu sînt revalorificate (sau nu mai prezintă interes) pentru recircularea lor, într-un proces oarecare de fabricaţie sau pentru a fi reutilizate ca atare după decontaminare. În prezent, în categoria de **d.r.** se încadrează şi produsele radioactive rezultate din exploziile nucleare şi cele rezultate ca urmare a unor accidente nucleare şi care, ajunse în atmosferă, pe sol şi în ape, contaminează mediul ambiant. În funcţie de natura lor, **d.r.** sînt solide, lichide şi gazoase. Din punctul de vedere al radioactivităţii lor, al gradului de contaminare radioactivă, se împart în: deşeuri cu activitate mică, medie şi înaltă. În funcţie de natura şi activitatea lor, **d.r.** se supun unui anumit proces de prelucrare mecanică şi chimică pentru a fi introduse în containere speciale, destinate depozitării acestora în locuri prestabilite şi special amenajate, pe o durată de timp foarte mare, secole sau milenii.

**Deşeuri solide.** Pot fi materiale, diverse echipamente, instrumente, aparate sau componente ale acestora, îmbrăcăminte de protecţie sau de lucru, precum şi obiecte sau veselă din sticlă ori din mase plastice utilizate în laboratoarele sau incintele unde se lucrează cu produse radioactive şi care au suferit o contaminare înaltă, nemaiputînd fi decontaminate complet şi folosite ca atare. De asemenea, în această categorie intră resturile şi rebuturile de materiale rezultate de la retratarea combustibilului nuclear iradiat (uzat), mai ales tecile metalice ale elementelor de combustibil nuclear iradiat sau şpanul radioactiv de la detecuirea barelor de uraniu şi plutoniu etc. Se consideră **d.r.** solide şi o serie de piese, bucăţi şi părţi din componentele structurale şi funcţionale ale reactorilor nucleari, ce au fost înlocuite cu ocazia unor reparaţii de rutină ori capitale sau ca urmare a unui accident nuclear, şi care nu mai pot fi decontaminate complet.

**Deşeuri lichide.** În general, sînt soluţii apoase care la rîndul lor sînt împărţite în trei grupe: de activitate mică, medie şi înaltă. Deşeurile lichide de activitate mică, în general, sînt în volum mare şi au o concentraţie radioactivă de ordinul a cîţiva μCi/l sau chiar mai puţin. În această grupă intră majoritatea apelor reziduale din minele de uraniu (ape de mină), de la procesele metalurgiei extractive a uraniului, apele de răcire de la reactorii nucleari, apele de spălare şi efluenţii din laboratoarele şi instalaţiile industriale şi de cercetare unde se lucrează cu radioizotopi. Deşeurile lichide de activitate medie rezultă în volume mai mici şi au o concentraţie radioactivă de ordinul μmCi/l, iar cele de activitate înaltă prezintă o concentraţie radioactivă de la cîţiva mCi/l a cîteva mii de Ci/l rezultate în volume comparabil mai mici din procesele industriale de retratare a barelor de combustibil nuclear iradiat, pentru recuperarea uraniului şi plutoniului. În general, aceste soluţii, de activitate înaltă, conţin produşi de fisiune, care printr-o procesare adecvată sînt aduse în concentrate solide şi, în final, introduse în containere pentru depozitare.

**Deşeuri gazoase.** Acestea sînt, în general, gaze ori suspensii fine de particule (praf) radioactive rezultate de la funcţionarea reactorilor nucleari de cercetare ori din centralele nucleare şi din ind. atomică, îndeosebi de la prelucrarea chimică (retratarea) a combustibilului nuclear iradiat. Originea lor poate fi: produse de activare cu neutroni a impurităţilor din aerul de răcire a instalaţiilor nucleare; produşi de fisiune gazoşi ca: $^{85}$Kr, $^{131}$Xe, $^{131}$I; efluenţi de ventilaţie din laboratoarele de radiochimie sau din cele unde se lucrează cu substanţe radioactive ce pot forma produşi volatili şi unde au loc operaţii de evaporare, calcinări etc., care antrenează particule radioactive şi sub formă de aerosoli sau suspensii, fiind evacuate împreună cu aerul de ventilaţie.

### *TRATAREA ŞI DEPOZITAREA* D.R.

**D.r.** se prelucrează în scopul prevenirii contaminării mediului ambiant.

**Deşeuri lichide**

*Evaporarea soluţiilor radioactive.* Operaţia se realizează în instalaţii special concepute pentru acest scop, care asigură protecţia contra iradierii personalului operator şi a populaţiei din jur, în care soluţiile reziduale radioactive se concentrează prin evaporare pînă la sec, ori pînă la obţinerea unor soluţii extrem de concentrate (reziduu nămolos), după care partea de soluţie care a distilat este purificată şi deversată în apele obişnuite, iar reziduurile radioactive sau concentratele solide se supun unei operaţii de cimentare ori vitrifiere (amestecare cu sticlă topită) sau bituminare, obţinîndu-se în final baloturi care, apoi, în funcţie de activitatea lor, se introduc în containere (butoaie) din oţel inox de 200 şi 400 l sau rămîn sub formă de baloturi de beton pentru a fi depozitate. Locurile de depozitare pot să difere de la o ţară la alta. De obicei, acestea sînt mine de sare părăsite şi ulterior amenajate pentru acest scop sau puţuri adînci forate în soluri cu roci dure şi apoi cimentate, fie se depun pe fundul mărilor la mari adîncimi. Ultimul gen de depozitare care, de fapt, a fost primul practicat la începutul erei atomice, este criticat şi condamnat de opinia publică mondială pentru pericolul contaminării mărilor şi oceanelor cu substanţe radioactive de viaţă foarte lungă α- şi β- activi, foarte nocivi pentru fauna şi flora marină şi, implicit, pentru omenire. În fig. 1 este prezentată schema unui depozit într-o salină. Acestui gen de tratament a **d.r.** prin evaporare se supun, în principal, deşeurile lichide de activitate înaltă şi medie. Cele de activitate mică se supun de obicei unor operaţii de diluţie cu apă a concentraţiei radioactive pînă sub limita *concentraţiei maxime permise* (*CMP*) după care acestea sînt deversate în emisarii urbani sau în rîuri sau în mări sau, în prealabil, au fost purificate de substanţele radioactive, pe coloane cu schimbători de ioni sau pe alt gen de absorbanţi, ca de exemplu unele argile sau nisipuri care manifestă proprietăţi sorbtive. Factorul de decontaminare, în acest caz, este cuprins între $10^6$ şi $17^7$, iar reducerea volumului se realizează în proporţie de 50–200 ori. Prin metoda evaporării nu se pot trata deşeuri lichide ce conţin substanţe radioactive volatile, ca de exemplu compuşi ce conţin iod radioactiv, ruteniu radioactiv etc., dat fiind trecerea lor în distilat. De asemenea, este important conţinutul de acizi anorganici al deşeurilor, ca de exemplu acidul azotic care este redus cu formaldehidă în cursul evaporării. Dintre avantajele acestor metode se menţionează: parametrii distilatului corespund întrutotul condiţiilor necesare pentru ca acesta să poată fi deversat în apele mediului ambiant; se pot prelucra deşeuri lichide radioactive atît ionice, cît şi neionice; se obţin factori de decontaminare mai mari decît prin oricare altă metodă; volumul reziduului destinat depozitării este mic. Dintre dezavantajele metodei se menţionează faptul că este mai costisitoare decît celelalte metode utilizate, necesitînd instalaţii complexe şi un consum mare de energie.

noase-asfaltoase reţinute de pămînt. Regenerarea pămîntului provenit din operaţia de rafinare prin procedeul de percolare se face, de obicei, prin calcinare în cuptoare rotative sau cu mai multe etaje. În cazul rafinării prin procedeul contactării, regenerarea pămîntului uzat nu mai este posibilă prin calcinare, deoarece pămîntul îşi pierde complet activitatea. Regenerarea acestui pămînt prin extracţie cu diferiţi solvenţi este o operaţie nerentabilă prin metodele cunoscute.

*Bibl.*: Kalichevsky, V. A., Kobe, K. A., *Petroleum Refining with Chemicals*, Elsevier, New York, 1956; * * * *Manual on Disposal of Refinery Wastes*, API, vol. III, Chemical Wastes, 3rd Ed., 1958; Costeanu, V., *Prelucrarea deşeurilor*, în *Curs de perfecţionare a inginerilor din industria petrolului*, vol. II, Coordonator G. A. Rădulescu, ASIT, Filiala Ploieşti, 1962; Rădulescu, G. A., ş.a., *Fabricarea produselor petroliere*, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970; Rădulescu, G. A., *Proprietăţile ţiţeiurilor româneşti*, Ed. Academiei R. S. România, Bucureşti, 1974.

**DEŞEURI RADIOACTIVE**, totalitatea materialelor, obiectelor, instrumentelor, îmbrăcămintei (de protecţie sau de alt gen), lichidelor şi gazelor contaminate radioactiv care nu sînt revalorificate (sau nu mai prezintă interes) pentru recircularea lor, într-un proces oarecare de fabricaţie sau pentru a fi reutilizate ca atare după decontaminare. În prezent, în categoria de **d.r.** se încadrează şi produsele radioactive rezultate din exploziile nucleare şi cele rezultate ca urmare a unor accidente nucleare şi care, ajunse în atmosferă, pe sol şi în ape, contaminează mediul ambiant. În funcţie de natura lor, **d.r.** sînt solide, lichide şi gazoase. Din punctul de vedere al radioactivităţii lor, al gradului de contaminare radioactivă, se împart în: deşeuri cu activitate mică, medie şi înaltă. În funcţie de natura şi activitatea lor, **d.r.** se supun unui anumit proces de prelucrare mecanică şi chimică pentru a fi introduse în containere speciale, destinate depozitării acestora în locuri prestabilite şi special amenajate, pe o durată de timp foarte mare, secole sau milenii.

**Deşeuri solide.** Pot fi materiale, diverse echipamente, instrumente, aparate sau componente ale acestora, îmbrăcăminte de protecţie sau de lucru, precum şi obiecte sau veselă din sticlă ori din mase plastice utilizate în laboratoarele sau incintele unde se lucrează cu produse radioactive şi care au suferit o contaminare înaltă, nemaiputînd fi decontaminate complet şi folosite ca atare. De asemenea, în această categorie intră resturile şi rebuturile de materiale rezultate de la retratarea combustibilului nuclear iradiat (uzat), mai ales tecile metalice ale elementelor de combustibil nuclear iradiat sau şpanul radioactiv de la detecuirea barelor de uraniu şi plutoniu etc. Se consideră **d.r.** solide şi o serie de piese, bucăţi şi părţi din componentele structurale şi funcţionale ale reactorilor nucleari, ce au fost înlocuite cu ocazia unor reparaţii de rutină ori capitale sau ca urmare a unui accident nuclear, şi care nu mai pot fi decontaminate complet.

**Deşeuri lichide.** În general, sînt soluţii apoase care la rîndul lor sînt împărţite în trei grupe: de activitate mică, medie şi înaltă. Deşeurile lichide de activitate mică, în general, sînt în volum mare şi au o concentraţie radioactivă de ordinul a cîţiva µCi/l sau chiar mai puţin. În această grupă intră majoritatea apelor reziduale din minele de uraniu (ape de mină), de la procesele metalurgiei extractive a uraniului, apele de răcire de la reactorii nucleari, apele de spălare şi efluenţii din laboratoarele şi instalaţiile industriale şi de cercetare unde se lucrează cu radioizotopi. Deşeurile lichide de activitate medie rezultă în volume mai mici şi au o concentraţie radioactivă de ordinul µ mCi/l, iar cele de activitate înaltă prezintă o concentraţie radioactivă de la cîţiva mCi/l a cîteva mii de Ci/l rezultate în volume comparabil mai mici din procesele industriale de retratare a barelor de combustibil nuclear iradiat, pentru recuperarea uraniului şi plutoniului. În general, aceste soluţii, de activitate înaltă, conţin produşi de fisiune, care printr-o procesare adecvată sînt aduse la concentrate solide şi, în final, introduse în containere pentru depozitare.

**Deşeuri gazoase.** Acestea sînt, în general, gaze ori suspensii fine de particule (praf) radioactive rezultate de la funcţionarea reactorilor nucleari de cercetare ori din centralele nucleare şi din ind. atomică, îndeosebi de la prelucrarea chimică (retratarea) a combustibilului nuclear iradiat. Originea lor poate fi: produse de activare cu neutroni a impurităţilor din aerul de răcire a instalaţiilor nucleare; produşi de fisiune gazoşi ca: $^{85}$Kr, $^{131}$Xe, $^{131}$I; efluenţi de ventilaţie din laboratoarele de radiochimie sau din cele unde se lucrează cu substanţe radioactive ce pot forma produşi volatili şi unde au loc operaţii de evaporare, calcinări etc., care antrenează particule radioactive şi sub formă de aerosoli sau suspensii, fiind evacuate împreună cu aerul de ventilaţie.

### *TRATAREA ŞI DEPOZITAREA* D.R.

**D.r.** se prelucrează în scopul prevenirii contaminării mediului ambiant.

**Deşeuri lichide**

*Evaporarea soluţiilor radioactive.* Operaţia se realizează în instalaţii special concepute pentru acest scop, care asigură protecţia contra iradierii personalului operator şi a populaţiei din jur, în care soluţiile reziduale radioactive se concentrează prin evaporare pînă la sec, ori pînă la obţinerea unor soluţii extrem de concentrate (reziduu nămolos), după care partea de soluţie care a distilat este purificată şi deversată în apele obişnuite, iar reziduurile radioactive sau concentratele solide se supun unei operaţii de cimentare ori vitrifiere (amestecare cu sticlă topită) sau bituminare, obţinîndu-se în final baloturi care, apoi, în funcţie de activitatea lor, se introduc în containere (butoaie) din oţel inox de 200 şi 400 l sau rămîn sub formă de baloturi de beton pentru a fi depozitate. Locurile de depozitare pot să difere de la o ţară la alta. De obicei, acestea sînt mine de sare părăsite şi ulterior amenajate pentru acest scop sau puţuri adînci forate în soluri cu roci dure şi apoi cimentate, fie se depun pe fundul mărilor la mari adîncimi. Ultimul gen de depozitare care, de fapt, a fost primul practicat la începutul erei atomice, este criticat şi condamnat de opinia publică mondială pentru pericolul contaminării mărilor şi oceanelor cu substanţe radioactive de viaţă foarte lungă α- şi β- activi, foarte nocivi pentru fauna şi flora marină şi, implicit, pentru omenire. În fig. 1 este prezentată schema unui depozit într-o salină. Acestui gen de tratament a **d.r.** prin evaporare se supun, în principal, deşeurile lichide de activitate înaltă şi medie. Cele de activitate mică se supun de obicei unor operaţii de diluţie cu apă a concentraţiei radioactive pînă sub limita *concentraţiei maxime permise* (*CMP*) după care acestea sînt deversate în emisarii urbani sau în rîuri sau în mări sau, în prealabil, au fost purificate de substanţele radioactive, pe coloane cu schimbători de ioni sau pe alt gen de absorbanţi, ca de exemplu unele argile sau nisipuri care manifestă proprietăţi sorbtive. Factorul de decontaminare, în acest caz, este cuprins între $10^6$ şi $17^7$, iar reducerea volumului se realizează în proporţie de 50—200 ori. Prin metoda evaporării nu se pot trata deşeuri lichide ce conţin substanţe radioactive volatile, ca de exemplu compuşi ce conţin iod radioactiv, ruteniu radioactiv etc., dat fiind trecerea lor în distilat. De asemenea, este important conţinutul de acizi anorganici al deşeurilor, ca de exemplu acidul azotic care este redus cu formaldehidă în cursul evaporării. Dintre avantajele acestor metode se menţionează: parametrii distilatului corespund întrutotul condiţiilor necesare pentru ca acesta să poată fi deversat în apele mediului ambiant; se pot prelucra deşeuri lichide radioactive atît ionice, cît şi neionice; se obţin factori de decontaminare mai mari decît prin oricare altă metodă; volumul reziduului destinat depozitării este mic. Dintre dezavantajele metodei se menţionează faptul că este mai costisitoare decît celelalte metode utilizate, necesitînd instalaţii complexe şi un consum mare de energie.

*Precipitarea, coprecipitarea şi flocularea.* Uneori, pentru dezactivarea soluţiilor de activitate înaltă care, de obicei, se prezintă în volume mai mici, se preferă metoda precipitării, coprecipitării sau a floculării. În acest scop, în rezervoare tip bazin, dotate cu instalaţii adecvate, se introduc diferite substanţe care formează precipitate cu majoritatea radionuclizilor din soluţiile respective sau îi coprecipită antrenîndu-i în precipitate voluminoase ori produc o floculare, caz în care, de asemenea, are loc o antrenare a radionuclizilor în precipitate (reziduuri). În acest scop se folosesc diferiţi fosfaţi de calciu şi fier, carbonaţi de calciu, hidroxid de fier sau alţi hidroxizi care, prin modificarea *p*H-ului soluţiei radioactive, formează precipitate cu proprietăţi sorbtive. Pentru flocularea a $^{137}Cs$ se folosesc agenţi chimici pe bază de ferocianură de potasiu. Această metodă nu oferă un factor înalt de decontaminare, dar prezintă avantajul de a nu fi aşa costisitoare, necesitînd instalaţii mai simple.

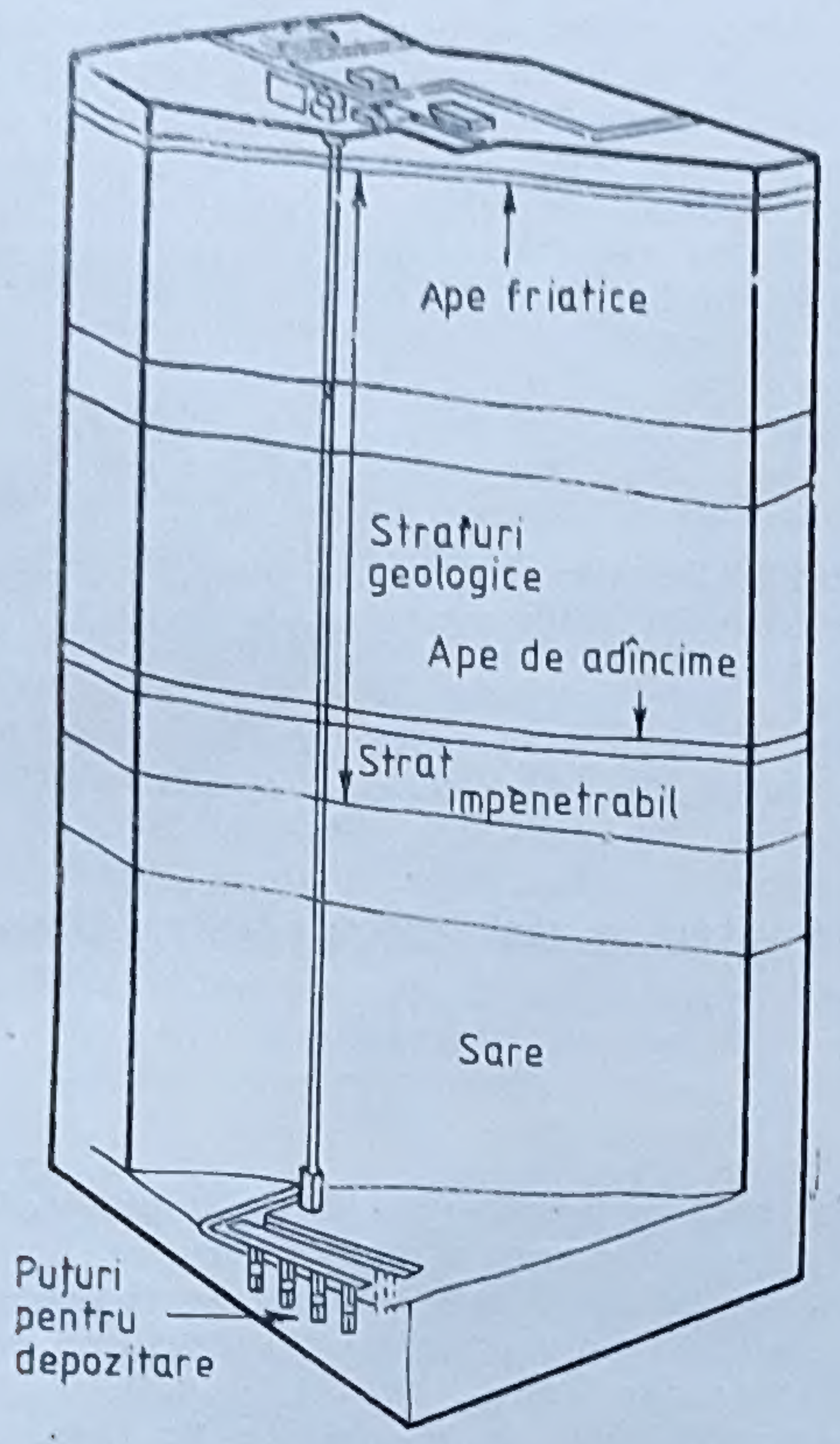


Fig. 1.

*Schimbul ionic.* Spre deosebire de metodele menţionate anterior, schimbul ionic este preferat în cazul dezactivării soluţiilor radioactive de activitate mică, avînd în vedere volumul mare de soluţii al acestei categorii de deşeuri lichide. Procesul constă în operaţii de adsorbţie şi eluţie şi este condus astfel, încît să se obţină volume mici de eluat cu concentraţii cît mai mari posibile în radionuclizi. În calitate de adsorbanţi se folosesc răşini schimbătoare de ioni cu capacitate de schimb de 3–10 echivalenţi/kg, dar care sînt mai scumpe, iar pentru regenerarea lor este necesară eluţia radionuclizilor adsorbiţi care, în anumite cazuri, este limitată de volumele soluţiilor rezultate din proces. De asemenea, se folosesc, în acelaşi scop, adsorbanţi anorganici, sintetici sau naturali ca montmorillonitul, vermiculitul, zeoliţii, diferite argile din clasa bentonitelor etc., care sînt mult mai ieftini şi pot fi folosiţi o singură dată pentru adsorbţie, pînă aproape de saturaţie, după care se consideră ca deşeuri solide şi se tratează ulterior ca atare. Această metodă oferă posibilitatea unui grad înalt de automatizare, însă factorul de decontaminare nu depăşeşte valoarea de $10^4$ pentru soluţiile de activitate medie şi uneori se obţine un factor de decontaminare doar de cca 100, în funcţie de natura soluţiilor radioactive şi a adsorbantului.

*Diluţia.* La începutul erei atomice, în marile centre nucleare din o serie de ţări industrializate se practica metoda diluţiei naturale prin deversarea soluţiilor radioactive, de activitate medie şi mică, în rîuri cu debite mari de apă sau în mări şi oceane, unde acestea suferă o diluţie suficient de mare pentru a se obţine o concentraţie radioactivă sub cea maximă permisă. În cazul deversării deşeurilor lichide în mări şi oceane se consideră că acestea sînt diluate foarte rapid pînă la CMP, într-un volum de apă egal cu cîţiva $m^3$. Acest mod de tratare a deşeurilor lichide este contraindicat şi devine un pericol de contaminare radioactivă indirectă a populaţiei globului, dat fiind că se contaminează în primul rînd fauna şi flora marină, care constituie surse de alimentaţie a omenirii. De asemenea, curenţii marini pot transporta în sens nedorit aceste deşeuri şi astfel pot contamina plajele turistice de pe litoralurile apropiate locurilor de deversare. Din statisticile anilor 1959, cînd puterile nucleare efectuau experienţe nucleare în atmosferă, în partea de nord a Oceanului Atlantic au căzut precipitaţii radioactive între care $^{90}Sr$ totalizînd $2 \cdot 10^3$Ci, iar în Oceanul Pacific cca $3 \cdot 10^6$Ci.

**Deşeuri solide.** În funcţie de natura şi forma lor acestea se prelucrează fie prin incinerare, dacă sînt combustibile, fie prin comprimare (presare) dacă sînt necombustibile, dar compresibile. Unele pot fi necombustibile şi necompresibile, cazuri în care se depozitează pentru dezactivare sau definitiv în locuri special amenajate, de obicei în puţuri adînci betonate pentru a evita contactul apelor freatice cu **d.r.** sau în saline părăsite, dar restructurate pentru acest scop. Incinerarea se face în crematorii specifice, prevăzute cu sisteme mecanizate şi automatizate de încărcare şi descărcare a deşeurilor şi, respectiv, a cenuşii (reziduurilor), precum şi de solidificare prin presare în baloturi de beton sau bitum, în condiţii în care se asigură total protecţia contra radiaţiilor a personalului operator. Gazele rezultate de la incinerare, deoarece conţin particule şi aerosoli radioactivi, se supun unei operaţii de filtrare avansată în instalaţii complexe, după care sînt ejectate în atmosferă.

**Deşeuri gazoase.** Acestea constau, în general, din gaze radioactive rezultate din fisiunea nucleară a uraniului şi plutoniului, îndeosebi gazele nobile de fisiune ca $^{41}Ar$, $^{85}Kr$ şi $^{131}Xe$, precum şi iod radioactiv, în special, radionuclidul $^{131}I$, care, parţial, se volatilizează şi formează aerosoli radioactivi sau suspensii radioactive împreună cu particulele de praf activate cu neutroni în sistemele de răcire a reactorilor nucleari. Aceste gaze se supun unei filtrări avansate în sisteme de filtre speciale după care sînt trecute printr-un sistem de absorbţie în scrubere de mare eficienţă, în care, gazele radioactive, după filtrarea uscată, circulă în contracurent şi marea parte a radionuclizilor din gaze sînt reţinuţi de soluţiile absorbante (apă, hidroxid sau carbonat de sodiu, hipoclorit de sodiu, sisteme mixte de solvenţi organici etc.). Cînd concentraţia radioactivă a radionuclizilor absorbiţi în soluţiile din scrubere (coloane de absorbţie) atinge saturaţia, acestea se trimit la prelucrarea deşeurilor lichide şi se reia ciclul de procesare. Cu toate aceste măsuri severe, randamentul de filtrare a gazelor radioactive nu este maxim, unii radionuclizi, ca de exemplu $^{41}Ar$ sînt reţinuţi în filtre şi scrubere doar parţial, o altă parte fiind ejectată în atmosferă. Astfel, la nivelul anilor 1964, cantitatea de $^{41}Ar$ ejectată în atmosferă la Centrul Nuclear Harwell era de cca 10 000 Ci/săptămînă, la cel de la Oak Ridge, de 2 000 Ci/săptămînă, iar la cel de la Marcoule, de 11 000 Ci/săptămînă. Datorită diluţiei mari a gazelor radioactive în atmosferă în momentul ejectării lor, la o anumită înălţime, măsurătorile de activitate au arătat în diferite puncte din regiunea limitrofă cu aceste centre că CMP nu a fost depăşită situîndu-se la valori de cca 100 ori mai mici decît CMP. Un fenomen similar se întîmplă și cu iodul radioactiv de fisiune; în procesul de retratare a combustibilului nuclear iradiat la uzinele respective au loc scăpări de $^{131}I$ în atmosferă în gazele filtrate, însumînd activități de ordinul a zecilor de Ci/lună.

*Bibl.*: Gălățeanu, I., *Radiochimia aplicată*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1976; Gălățeanu, I., *Metode și procese radiochimice în energetica nucleară*, Ed. Academiei R. S. România, București, 1981.

**DETECTOR**, aparat sau dispozitiv folosit pentru punerea în evidență a uneia sau mai multor proprietăți fizico-chimice pe parcursul extragerii informației utile în desfășurarea procesului fizico-chimic considerat. Mărimile fizico-chimice care descriu starea procesului sînt mărimi ce descriu fluxurile de energie și de materiale care intră sau ies din proces (viteze, concentrații, entalpii etc.) sau descriu transformări intervenite în fazele procesului (*p*H, viscozitate, densitate, elasticitate etc.). Prima etapă a procesului de punere în evidență a mărimii căutate constă în obținerea informației primare, de obicei sub forma unui semnal electric. A doua etapă a procesului de detecție (măsurare) constă în prelucrarea informației obținute sub formă de semnal de la **d.** În a treia etapă a procesului de detecție are loc valorificarea informației conținute de proces sub forma indicării, înregistrării sau pentru reglarea automată a parametrilor procesului considerat. Rezultă astfel structura unui sistem informațional într-un proces chimic (fig. 1). În etapele de cunoaștere a unui proces, în sistemele informaționale care caracterizează procesul apar incertitudini sau influențe neprevăzute denumite *zgomote* sau *perturbații*. Suportul fizic care asigură transferul informației (v. fig. 1) împarte problemele ce asigură protecția contra perturbațiilor în probleme de adaptare **d.** — proces și probleme de adaptare **d.** — instalație de prelucrarea datelor. Prin adaptare se înțelege totalitatea măsurilor luate și care asigură protecția contra perturbațiilor, adică extragerea semnalului util din semnalul contaminat de perturbații. Prin **d.** se înțelege de regulă aparatul sau dispozitivul care pune în evidență o proprietate sau un parametru considerat. Dacă pe lîngă funcția de identificare se efectuează și o evaluare cantitativă a mărimii, proprietății sau parametrului considerat, atunci **d.** poartă uzual denumirea de *traductor*.

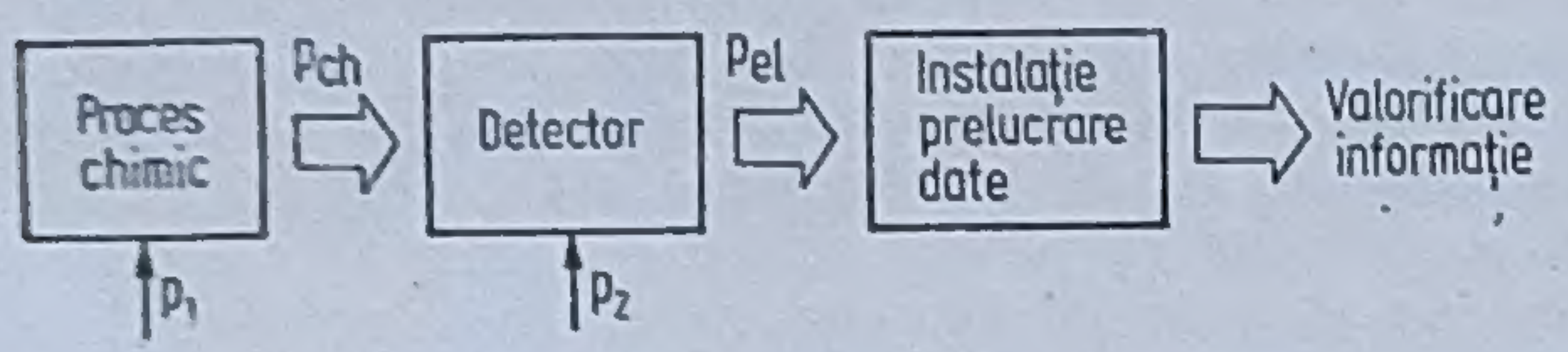


Fig. 1. Structura unui sistem informațional într-un proces chimic

$p_{ch}$ — vectorul parametrilor chimici; $p_{el}$ — vectorul parametrilor electrici; $p_1$, $p_2$ — vectori ai perturbatorului.

Măsurarea sau evaluarea cantitativă este un proces informațional care constă în compararea mărimii de măsurat cu o altă mărime, considerată unitate de măsură. Rezultatul măsurării este valoarea numerică a mărimii măsurate $Y$ și reprezintă raportul dintre mărimea măsurată $X$ și unitatea de măsură $X_u$. Ecuația obținută este ecuația fundamentală a măsurării:

$$Y = \frac{X}{X_u} \text{ sau } X = Y \cdot X_u$$

**D.** sau aparatul de măsură care servește la compararea directă sau indirectă a mărimii de măsurat cu unitatea de măsură utilizează o metodă de măsurare (de detecție). Aceste metode de măsurare servesc la stabilirea dependenței funcționale între mărimea de intrare (cauza acțiunii) și mărimea de ieșire (efectul acțiunii). Dependența mărimii de ieșire $y$ a unui **d.** de mărimea de intrare $x$ se numește caracteristica de transfer statică a **d.** Aceste caracteristici pot fi liniare sau neliniare în funcție de natura ecuației: $y = f(x)$. În cazul caracteristicilor neliniare se definește *pragul de sensibilitate* al **d.** ca fiind mărimea $\pm\varepsilon$ cu care trebuie să varieze mărimea de intrare pentru a începe să varieze și mărimea de ieșire. Domeniul de lucru sau gama de lucru este domeniul pentru care **d.** respectă metoda de măsură propusă. Coeficientul de transfer static sau diferențial al **d.** este raportul între gama mărimii de intrare și gama mărimii de ieșire (static) sau între variația mărimii de ieșire $\Delta y$ raportată la variația mărimii de intrare $\Delta x$ (dinamic):

$$k_s = \frac{y}{x};\ k_d = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} \approx \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

Coeficientul de transfer al **d.** se mai numește și sensibilitate; se definește sensibilitatea medie ($S_s$) și sensibilitatea diferențială ($S_d$) a **d.**:

$$S_s = \frac{\bar{y}}{\bar{x}};\ S_d = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} \approx \frac{\Delta y}{\Delta x}$$

iar în unele cazuri se mai definește și sensibilitatea relativă a **d.**:

$$S_r = \frac{\Delta y / y}{\Delta x / x}$$

După principiul de funcționare, **d.** se împart în: **d.** care se bazează pe măsurarea unor anumite proprietăți fizico-chimice (cu funcționare continuă) și **d.** care efectuează o separare calitativă și cantitativă a compușilor din amestecul de analizat (cu funcționare discontinuă, ciclică). În tabelul 1 sînt prezentate exemple tipice de **d.**, bazate pe măsurarea unui parametru fizic sau chimic al amestecului, iar în tabelul 2 sînt prezentate **d.** bazate pe funcționarea ciclică.

*Tabelul 1*

| Parametrul | Aplicații tipice |
|---|---|
| Conductivitate termică (d. catarometric) | $CO_2$<br>$H_2$ |
| Căldură de reacție | $CO + H_2$ |
| Absorbție în infraroșu | $CO_2$ |
| Susceptibilitate magnetică (paramagnetism) | $O_2$ |
| Conductivitate electrică | — electroliți<br>— salinitatea apei<br>— umiditatea la gaze și solide |
| Permitivitate electrică | — umiditate |
| Potențial de electrod | — concentrația de ioni de hidrogen<br>— concentrații ale diferiților ioni |
| Indice de refracție | — produse petroliere |
| Absorbția în domeniul vizibil (colorimetre) | — concentrații de emulsii<br>— concentrații de impurități |
| Viscozitate | — concentrația solvenților în vopsele<br>— urmărirea proceselor de polimerizare |

*Tabelul 2*

| Tipul detectorului | Principiul de funcționare |
|---|---|
| Detector cromatografic | capacitatea de absorbție și desorbție |
| Detector spectrometric de masă | raportul sarcină electrică/masă |
| Detector polarografic | potențial de ionizare |

Varietatea mare a tipurilor de **d.** este legată de metodele diverse de analiză pe care se bazează construcția acestora (v. *Detecție*). Tipurile diferite de **d.** sint impuse de: limita de detecție, de specificitate, de limita de interferență și de complexitatea tehnică a **d. D.** sint caracterizate și clasificate de către utilizatori după: *deriva de zero* care definește abaterea mărimii de ieșire cînd mărimea de intrare este zero; *deriva de sensibilitate*, abaterea mărimii de ieșire cînd mărimea de intrare este constantă și are valoarea maximă, iar deriva de zero este corectată; *eroarea de neliniaritate*, abaterea caracteristicii **d.** față de o caracteristică ideală care este o dreaptă; *eroarea absolută*, abaterea mărimii de ieșire a **d.** față de valoarea ideală a mărimii fizico-chimice măsurate; *gradul de precizie sau clasa* **d.**, raportul dintre eroarea absolută maximă și gama de lucru a **d.** (se exprimă în %).

*Bibl.*: Eykhoff, P., *Identificarea sistemelor*, Ed. Tehnică, București, 1977; Florescu M. (coordonator), *Cibernetică, automatică, informatică în industria chimică*, Ed. Tehnică, București, 1979.

**DETECȚIE** (identificare, decelare), proces prin care este pusă în evidență prezența unei specii chimice în proba supusă analizei. Procesul de **d.** stă la baza analizei calitative, chimice sau instrumentale. **D.** *chimică* are la bază o reacție chimică caracteristică. **D.** *instrumentală* are la bază fie o proprietate fizică a însăși speciei chimice detectate — proprietate care se măsoară direct (metode fizice de **d.**), fie o proprietate chimică care permite implicarea acestei specii chimice într-o reacție prin care se formează o altă specie chimică, susceptibilă de identificare pe baza unei proprietăți fizice ce se măsoară (metode fizico-chimice de **d.**). Proprietatea fizică care permite **d.** se măsoară cu un detector. *Detectorul* este alcătuit dintr-un senzor analitic care, în prezența speciei detectate, produce un semnal (de obicei, electric) care este măsurat de un instrument de măsură adecvat. **D.** este procesul de bază al analizei calitative. Performanțele analizei calitative sînt determinate de funcțiile sale de **d.** care depind de reactivii și reacțiile analitice folosite, de tehnica de lucru și de aparatura (detectori) folosită, precum și de performanțele acestei aparaturi. **D.** chimică este determinată de caracteristicile reactivilor și ale reacțiilor folosite din punct de vedere al: selectivității, specificității și sensibilității. Un reactiv selectiv reacționează și deci detectează un grup restrîns de specii chimice asemănătoare prin proprietățile lor chimice. Un reactiv specific detectează în condiții bine definite o singură specie chimică. Selectivitatea și specificitatea sînt noțiuni relative, ele depinzînd și de natura probei de analizat. Astfel, un reactiv selectiv pentru o probă poate deveni specific pentru o altă probă dacă în acesta din urmă este prezentă numai una din speciile chimice ale grupului care dau reacție comună. **D.** unei specii chimice cu un reactiv selectiv este deci perturbată de prezența altor specii chimice din grup. Acestea din urmă interferă în procesul de **d.** *Limita de interferență* sau *limita de perturbare* ($C_{int}$) reprezintă concentrația minimă a unei specii chimice interferente care poate provoca erori sistematice în procesul de **d.** Raportul dintre limita de interferență și concentrația speciei chimice detectată ($C_t$) reprezintă gradul de selectivitate ($x$):

$$x = \frac{C_{int}}{C_t}$$

Exactitatea rezultatului analizei calitative depinde deci de alegerea metodei de **d.**, în funcție de compoziția probei și de gradul de selectivitate a reactivului folosit pentru **d.** Gradul de selectivitate poate fi mărit prin optimizarea condițiilor experimentale care trebuie să micșoreze sau să suprime acțiunea perturbatoare a speciilor interferente prezente în probă. Optimizarea condițiilor experimentale se face prin stabilirea parametrilor operaționali ai procesului, ca: pH, potențial redox, concentrații de reactiv, temperatură, natura solventului etc. Procesul de optimizare prin mărirea gradului de selectivitate este denumit și *mascare* a speciilor interferente. În multe cazuri procesul de **d.** este optimizat prin separarea prealabilă a speciei detectate din proba de analizat. În acest scop se folosesc metode analitice de separare, ca: extracție cu solvent, schimb ionic, precipitare, tehnici cromatografice etc. Procedee asemănătoare sînt folosite și în **d.** instrumentală. Metodele instrumentale de **d.** permit adesea o mărire însemnată a selectivității fără o prealabilă separare. Astfel, de exemplu, spectrometria de emisie permite **d.** multor metale prin determinarea lungimii de undă a liniilor spectrale caracteristice. Printr-o astfel de metodă, gradul de selectivitate este mărit pînă la specificitate. Noțiunea de *sensibilitate* este corelată cu *limita de* **d.** (*limita de identificare* sau *limita de decelare*), care reprezintă cantitatea minimă din specia chimică ce poate fi pusă în evidență prin metoda de **d.** Limita de **d.** se exprimă în miligrame (mg) sau în micrograme (γ) și se notează prin $C_{det}$. Deoarece nu este indiferent în ce volum de probă se găsește cantitatea care reprezintă limita de **d.**, se definește *limita de diluție* ($C_{dil}$) ca fiind raportul dintre limita de **d.** și volumul în care această cantitate se găsește, pentru ca **d.** să fie încă pozitivă:

$$C_{dil} = \frac{C_{det}}{V}$$

în care volumul $V$ definit anterior se exprimă în cm$^3$, iar $C_{dil}$ se exprimă în mg·cm$^{-3}$ sau în µg·cm$^{-3}$ (γ·cm$^{-3}$). În multe lucrări de specialitate se folosește și noțiunea de exponent de diluție ($pD$):

$$pD = -\lg\ C_{dil}$$

în care limita de diluție se exprimă în g·cm$^{-3}$. Astfel pentru o limită de diluție de $10^6\cdot\gamma/10^7$ cm$^3$, $pD = 7$. Cunoscînd limita de **d.** și limita de diluție pentru o metodă de **d.**, se poate aprecia volumul de solvent în care trebuie dizolvată o probă solidă pentru ca **d.** să se poată realiza:

$$V_{sol} = \frac{C_{det}}{C_{dil}\cdot 10^6}$$

*Bibl.*: Kolthoff, I. M., Elving, P. T., *Treatise on Analytical Chemistry*, Partea I, vol. I, John Wiley, New York, 1978; Popa, Gr., Paralescu, I., *Chimia analitică*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977; Luca, C., Duca, Al., Crișan I. Al., *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983.

**DETERGENȚI**, produse de spălare și curățire constituite din una sau mai multe substanțe tensioactive și produse de condiționare. v. *Substanțe tensioactive*, *Condiționare*

**DETONAȚIE** v. **EXPLOZIE**

Lei 107